



(51) МПК
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)
F25B 29/00 (2006.01)
B65D 88/74 (2006.01)
C07C 211/65 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009122450/04**, 13.11.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.11.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.11.2006 US 60/858,824

(43) Дата публикации заявки: **20.12.2010** Бюл. № 35

(45) Опубликовано: **10.06.2012** Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 2004/0162402 A1**, 19.08.2004. **RU 2015086 C1**, 30.06.1994. **SU 250596 A**, 12.08.1969. **RU 2048660 C1**, 20.11.1995. **RU 41300 U1**, 20.10.2004. **WO 02005/079971 A1**, 01.09.2005. **RU 2005138505 A**, 27.04.2006. **SU 859379 A**, 30.08.1981. **WO 02005/077522 A1**, 25.08.2005. **US 2005/0256280 A**, 17.11.2005.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **15.06.2009**

(86) Заявка РСТ:
US 2007/023749 (13.11.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/060512 (22.05.2008)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", А.В.Мицу**

(72) Автор(ы):

**МУРУГАНАНДАМ Натараджан (US),
 АБИЧАНДАНИ Джееван (US),
 ТЕРРИ Керстен А. (US),
 ПАТЕЛ Хемант Дж. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЮНИВЕЙШН ТЕКНОЛОДЖИЗ, ЭлЭлСи.
 (US)**

RU 2 452 740 C2

RU 2 452 740 C2

(54) КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу полимеризации олефинов с использованием мультимодальных каталитических систем, к способу контроля старения мультимодальной каталитической системы и к контейнеру или резервуару. Первый способ включает (а) приготовление каталитической системы, включающей бисамидную каталитическую систему и небисамидную каталитическую

систему; (b) хранение мультимодальной каталитической системы при регулируемой температуре менее чем 1°C; (c) контактирование мультимодальной каталитической системы с C₂-C₄-альфа-олефином в процессе полимеризации и (d) получение мультимодального полимера. Второй способ включает (а) приготовление указанной выше каталитической системы и (b) транспортирование этой системы в переносном

резервуаре, где переносной резервуар поддерживается при регулируемой температуре менее чем 1°C или менее чем -9°C. Контейнер или резервуар содержит мультимодальную каталитическую систему, в котором она поддерживается при регулируемой температуре. Заявленная группа изобретений позволяет свести к минимуму потери

продуктивности каталитической системы при хранении/старении. Результат реакции полимеризации в присутствии указанных каталитических систем является более предсказуемым и устойчивым в течение длительных периодов времени. 3 н. и 32 з.п. ф-лы, 4 ил., 6 табл., 6 пр.

R U 2 4 5 2 7 4 0 C 2

R U 2 4 5 2 7 4 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)
F25B 29/00 (2006.01)
B65D 88/74 (2006.01)
C07C 211/65 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009122450/04, 13.11.2007**

(24) Effective date for property rights:
13.11.2007

Priority:

(30) Convention priority:
14.11.2006 US 60/858,824

(43) Application published: **20.12.2010 Bull. 35**

(45) Date of publication: **10.06.2012 Bull. 16**

(85) Commencement of national phase: **15.06.2009**

(86) PCT application:
US 2007/023749 (13.11.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/060512 (22.05.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
A.V.Mitsu**

(72) Inventor(s):

**MURUGANANDAM Nataradzhan (US),
ABICHANDANI Dzheevan (US),
TERRI Kersten A. (US),
PATEL Khemant Dzh. (US)**

(73) Proprietor(s):

JuNIVEJShN TEKNOLODZhIZ, EhlEhlSi. (US)

(54) CATALYST SYSTEMS AND POLYMERISATION PROCESSES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an olefin polymerisation method using multimodal catalyst systems, a method of monitoring ageing of a multimodal catalyst system and to a container or a reservoir. The first method involves (a) preparation of a catalyst system comprising a bisamide catalyst system and a non-bisamide catalyst system; (b) storing the multimodal catalyst system at controlled temperature lower than 1°C; (c) bringing the multimodal catalyst system into contact with C₂-C₄-alpha-olefin during a polymerisation process; and

(d) obtaining a multimodal polymer. The second method involves (a) preparation of said catalyst system; and b) transporting said system in a portable reservoir, where the portable reservoir is kept at controlled temperature lower than 1°C or -9°C. The container or reservoir contains a multimodal catalyst system kept at the controlled temperature. The disclosed group of inventions enables to minimise loss of efficiency of the catalyst system during storage/ageing.

EFFECT: result of polymerisation in the presence of said catalyst systems is more predictable and stable for long periods of time.

35 cl, 4 dwg, 6 tbl, 6 ex

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Настоящая заявка устанавливает приоритет заявки №60/858824, поданной 14 ноября 2006 года, содержание которой включено в настоящее описание в качестве ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

В общем, настоящее изобретение относится к способам полимеризации олефинов с использованием каталитических систем.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Полимеры, получаемые с мультимодальным молекулярно-массовым распределением, обеспечивают уникальные свойства продуктов. Мультимодальные продукты, в частности бимодальные продукты, могут быть получены разнообразными способами, такими как смешивание различных полимеров, получение мультимодальных полимеров при различных реакционных условиях и введение в реакцию различных катализаторов при определенном наборе условий в реакторе. Одним из способов, который был признан коммерчески приемлемым, является получение мультимодальной каталитической системы, в которой каталитическая система включает более чем один катализатор или каталитический компонент, тем самым, в сущности, обеспечивая более чем одну активную зону для полимеризации мономеров во время процесса полимеризации. При подаче сырья в реакционную систему каждый каталитический компонент одновременно производит полимерный компонент с различающимися свойствами продукта. Конечным результатом является полимерная композиция с ярко выраженными преимуществами продукта.

Патенты США №№6605675, 6846886, 6956089, 6689847, 6274684, 6841631, 6894128, 6534604 и публикации PCT WO 2002/046243 и WO 2001/030861, в общем, описывают способы и методики получения мультимодальных каталитических систем и полимеризацию с их помощью. Например, в этих источниках обсуждаются бимодальные каталитические композиции, включающие комбинацию соединения, содержащего металл группы 15 (бисамидного соединения), и металлоценового соединения. Одно из преимуществ этих мультимодальных каталитических систем состоит во фракционировании по молекулярной массе (отношении полученного высокомолекулярного полимера к низкомолекулярному). Однако продуктивность каталитической системы и фракционирование по молекулярной массе для полимера, полученного с использованием этих мультимодальных катализаторов, могут быть в значительной мере ухудшены деградацией вследствие старения мультимодального катализатора.

«Старение» обычно описывается как дезактивация катализатора или потеря продуктивности каталитической системы с течением времени. Эта проблема обостряется, когда каталитическая система включает два или более каталитических компонентов, которые стареют с различными скоростями. Степень старения обычно определяется измерением активности или продуктивности данной партии катализатора в течение продолжительного периода времени. Поскольку каталитическая система может изменяться в течение такого периода времени, как дни или месяцы, либо в целом, либо в части ее соответствующих каталитических компонентов, исследование этого явления обычно требует существенных затрат времени и ресурсов. Кроме того, для обеспечения достоверных результатов требуются многочисленные образцы и полимеризационные испытания.

Для тестирования каталитических систем были разработаны разнообразные

способы и системы. Например, в публикациях Brummer, Oliver et al., "High-Throughput Screening Applied To Process Development", Handbook of Combinatorial Chemistry, Vol.2, 2002, pages 864-884, Boussie, T.R. et al., "A Fully Integrated High-Throughput Screening Methodology for the Discovery of New Polyolefin Catalysts: Discovery of a New Class of High Temperature Single-Site Group (IV) Copolymerization Catalysts", Journal of the American Chemical Society (2003), 125(14), pages 4306-4317, Murphy, Vince et al., "High-Throughput Approaches For The Discovery And Optimization Of New Olefin Polymerization Catalysts", Chemical Record (2002), 2 (4), pages 278-289, и Boussie T.R. et al., "A Fully Integrated High-Throughput Screening Methodology For The Discovery Of New Polyolefin Catalysts: Discovery Of A New Class Of High Temperature Single-Site Group (IV) Copolymerization Catalysts", Journal of the American Chemical Society (2003), 125(14), pages 4306-17, в общем, обсуждаются способы применения методов высокопроизводительного скрининга и устройств в разработке и оценке каталитических систем. Разнообразные методы испытаний также обсуждаются в патенте США №6440745, публикации патентной заявки США №2003/161763 и публикациях PCT WO 1999/064160, WO 2001/098371 и WO 2000/009255.

Другие литературные первоисточники включают WO 2005/068076, WO 2006/022918 и WO 2006/086104.

Соответственно, существует потребность в понимании эффектов старения и каталитических систем, таких как мультимодальные каталитические системы, и, в свою очередь, в контроле их старения. Также есть потребность в полимеризации олефинов с помощью этих каталитических систем для получения, например, мультимодальных полимерных композиций, в то же время имея возможность прогнозировать и регулировать определенные способы и свойства продуктов, такие как, например, продуктивность каталитической системы и свойства полимера, такие как, например, молекулярно-массовое распределение.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение представляет способ полимеризации олефинов путем получения мультимодальной каталитической системы; хранения мультимодальной каталитической системы при регулируемой температуре; контактирования мультимодальной каталитической системы с мономером, выбранным из группы, состоящей из C₂-C₄-альфа-олефинов, в процессе полимеризации и получения мультимодального полимера.

В одном варианте осуществления мультимодальная каталитическая система включает бисамидную каталитическую систему и небисамидную каталитическую систему. В другом варианте осуществления бисамидная каталитическая система включает каталитическое соединение, содержащее металл группы 15. В других вариантах осуществления небисамидная каталитическая система включает металлоценовую каталитическую систему или традиционную каталитическую систему на основе переходного металла. Регулируемая температура предпочтительно составляет менее чем примерно 21°C, более предпочтительно менее чем примерно 1°C и еще более предпочтительно менее чем примерно -9°C.

В других вариантах осуществления бисамидная каталитическая система включает металлическое каталитическое соединение, включающее атом металла группы 3-14, связанный по меньшей мере с одной анионной уходящей группой и также связанный по меньшей мере с двумя атомами группы 15, по меньшей мере один из которых также связан с атомом группы 15 или 16 через другую группу, которая может представлять собой C₁-C₂₀-углеводородную группу, содержащую гетероатом из

группы: кремний, германий, олово, свинец, фосфор или галоген, где атом группы 15 или 16 может быть также не связан ни с каким другим фрагментом или связан с водородом, группой, содержащей атом группы 14, галогеном или группой, содержащей гетероатом, и где каждый из двух атомов группы 15 также связан с циклической группой и может быть, необязательно, связан с водородом, галогеном, гетероатомом или гидрокарбильной группой, или группой, содержащей гетероатом.

Мультимодальная каталитическая система в некоторых вариантах осуществления включает высушенную распылительной сушкой смесь катализаторов, в которой высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов включает бисамидное каталитическое соединение, металлоценовое каталитическое соединение, активатор и остаточный растворитель. Высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов в некоторых из этих вариантов осуществления включает от примерно 1 до примерно 3 вес.% (весовых процентов) бисамидного каталитического соединения и металлоценового соединения в совокупности. В других вариантах осуществления высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов включает от примерно 30 до примерно 50 вес.% активатора. В еще одном варианте осуществления высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов включает от примерно 50 до примерно 70 вес.% оксида кремния в качестве наполнителя и от примерно 2 до примерно 4 вес.% остаточного растворителя.

В одном варианте осуществления изобретения высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов диспергирована в жидкости в форме суспендированной смеси катализаторов. Жидкость в одном варианте осуществления включает масло и углеводород, где углеводород представляет собой алкан с числом атомов углерода C_6 или выше. В одном варианте осуществления алкан с числом атомов углерода C_6 или выше представляет собой гексан. В другом варианте осуществления алкан с числом атомов углерода C_6 или выше представляет собой высокочистый изопарафиновый растворитель, имеющий температуру кипения по ASTM D 86 выше примерно $97^{\circ}C$. В одном варианте осуществления суспендированная смесь катализаторов включает от примерно 15 до примерно 30 вес.% высушенной распылительной сушкой смеси катализаторов. В еще одном варианте осуществления суспендированная смесь катализаторов включает от примерно 60 до примерно 70 вес.% масла и менее чем примерно 20 вес.% алкана с числом атомов углерода C_6 или выше.

В еще одном варианте осуществления бисамидная каталитическая система включает носитель, активатор и каталитическое соединение, содержащее металл группы 15, небисамидная каталитическая система включает металлоценовое каталитическое соединение, стадия контактирования проводится при температуре выше чем примерно $60^{\circ}C$ и давлении от примерно 200 psig (1,38 МПа (избыточных)) до примерно 400 psig (2,76 МПа (избыточных)), мультимодальная каталитическая система сохраняется в течение по меньшей мере 30 дней, регулируемая температура составляет менее чем примерно $1^{\circ}C$ и продуктивность состаренного катализатора составляет по меньшей мере примерно 75% от продуктивности свежего катализатора. В качестве альтернативы этому варианту осуществления продуктивность состаренного катализатора составляет по меньшей мере примерно 85% от продуктивности свежего катализатора, тогда как в другом варианте осуществления продуктивность состаренного катализатора составляет по меньшей мере примерно 90% от продуктивности свежего катализатора. В других альтернативных вариантах осуществления мультимодальный катализатор сохраняется в течение по меньшей мере 60 дней и в еще других альтернативных вариантах осуществления

мультимодальный катализатор сохраняется в течение по меньшей мере 100 дней.

В одном варианте осуществления способа бисамидная каталитическая система включает носитель, активатор и каталитическое соединение, содержащее металл группы 15; небисамидная каталитическая система включает металлоценовое каталитическое соединение; стадия контактирования проводится при температуре выше чем примерно 60°C и давлении от примерно 200 psig (1,38 МПа (избыточных)) до примерно 400 psig (2,76 МПа (избыточных)); мультимодальная каталитическая система сохраняется в течение по меньшей мере 30 дней; регулируемая температура составляет менее чем примерно 1°C и доля высокомолекулярного полимера, полученного на стадии контактирования с состаренным катализатором, составляет по меньшей мере примерно 85% от доли высокомолекулярного полимера, полученного со свежим катализатором. В качестве альтернативы этому варианту осуществления, доля высокомолекулярного полимера, полученного с состаренным катализатором, составляет по меньшей мере примерно 90% от доли высокомолекулярного полимера, полученного со свежим катализатором. В других альтернативных вариантах осуществления мультимодальный катализатор сохраняется в течение по меньшей мере 60 дней и в еще других альтернативных вариантах осуществления мультимодальный катализатор сохраняется в течение по меньшей мере 100 дней. В еще других альтернативных вариантах осуществления регулируемая температура составляет менее чем примерно -9°C.

Настоящее изобретение также представляет способ полимеризации олефинов с образованием мультимодального полимера, включающий стадии получения мультимодальной каталитической системы, включающей бисамидную каталитическую систему и небисамидную каталитическую систему; и контактирования мультимодальной каталитической системы с альфа-олефиновой композицией в процессе полимеризации с получением мультимодального полимера, в котором свойство мультимодального полимерного продукта предсказывают с использованием прогнозируемой характеристики старения мультимодальной каталитической системы. В одном варианте осуществления прогнозируемую характеристику старения определяют с использованием способа ускоренного старения. В дополнительном варианте осуществления в способе ускоренного старения используют установку высокопроизводительной полимеризации.

В другом варианте осуществления, в котором свойство мультимодального полимерного продукта предсказывают с использованием прогнозируемой характеристики старения, способ может дополнительно включать стадии определения первой характеристики старения бисамидной каталитической системы; определения второй характеристики старения небисамидной каталитической системы; и сочетания первой характеристики старения и второй характеристики старения для получения прогнозируемой характеристики старения мультимодальной каталитической системы.

В другом варианте осуществления, в котором свойство мультимодального полимерного продукта предсказывают с использованием прогнозируемой характеристики старения, небисамидная каталитическая система включает металлоценовое каталитическое соединение, и бисамидная каталитическая система включает носитель, активатор и металлическое каталитическое соединение, содержащее атом металла группы 3-14, связанный по меньшей мере с одной анионной уходящей группой и также связанный по меньшей мере с двумя атомами группы 15, по меньшей мере один из которых также связан с атомом группы 15 или 16 через другую группу, которая может представлять собой C₁-C₃₀-углеводородную группу,

содержащую гетероатом из группы: кремний, германий, олово, свинец, фосфор или галоген, где атом группы 15 или 16 может быть также не связан ни с каким другим фрагментом или связан с водородом, группой, содержащей атом группы 14, галогеном или группой, содержащей гетероатом, и где каждый из двух атомов группы 15 также связан с циклической группой и может быть, необязательно, связан с водородом, галогеном, гетероатомом или гидрокарбильной группой, или группой, содержащей гетероатом.

В еще одном варианте осуществления, в котором свойство мультимодального полимерного продукта предсказывают с использованием прогнозируемой характеристики старения, альфа-олефиновая композиция включает мономер, выбранный из группы, состоящей из C₂-C₄-альфа-олефинов, и сомономер, выбранный из группы, состоящей из C₄-C₆-альфа-олефинов, и где контактирование происходит при температуре выше чем примерно 60°C и давлении от примерно 200 psig (1,38 МПа (избыточных)) до примерно 400 psig (2,76 МПа (избыточных)).

В другом варианте осуществления первая характеристика старения представляет собой первую характеристику каталитической продуктивности бисамидной каталитической системы как функции времени, вторая характеристика старения представляет собой вторую характеристику каталитической продуктивности небисамидной каталитической системы как функции времени и прогнозируемая характеристика старения представляет собой характеристику продуктивности состаренного катализатора мультимодальной каталитической системы как функции времени.

В еще одном варианте осуществления первая характеристика старения представляет собой первую характеристику молекулярно-массового распределения для бисамидной каталитической системы после времени хранения, вторая характеристика старения представляет собой вторую характеристику молекулярно-массового распределения для небисамидной каталитической системы как функцию времени и прогнозируемая характеристика старения представляет собой прогнозируемую характеристику молекулярно-массового распределения при использовании мультимодального катализатора как функцию времени.

В разнообразных вариантах осуществления, в которых свойство мультимодального полимерного продукта предсказывают с использованием прогнозируемой характеристики старения, время хранения составляет по меньшей мере 30, 60 или 100 дней.

В еще одном варианте осуществления способа первая характеристика старения представляет собой первую характеристику индекса расплава для бисамидной каталитической системы как функцию времени, вторая характеристика старения представляет собой вторую характеристику индекса расплава для небисамидной каталитической системы как функцию времени и прогнозируемая характеристика старения представляет собой прогнозируемую характеристику индекса расплава для мультимодальной каталитической системы как функцию времени.

В еще одном варианте осуществления предсказываемое свойство продукта представляет собой индекс расплава мультимодального полимера, содержание остаточного катализатора, молекулярно-массовое распределение, процентное содержание высокомолекулярного компонента или процентное содержание низкомолекулярного компонента.

В других вариантах осуществления прогнозируемая характеристика старения представляет собой характеристику продуктивности, показатель активности по

водороду, показатель активности по сомономеру или показатель активности по сомономеру мультимодальной каталитической системы.

5 В других вариантах осуществления прогнозируемая характеристика старения представляет собой характеристику продуктивности, показатель активности по водороду, показатель активности по сомономеру или показатель активности по сомономеру мультимодальной каталитической системы, определяемые в газофазном реакторе периодического действия.

10 В еще других вариантах осуществления первую характеристику старения и вторую характеристику старения определяют с использованием способа ускоренного старения. В дополнительных вариантах осуществления для способа ускоренного старения используют установку высокопроизводительной полимеризации.

15 В еще одном варианте осуществления разработана модель характеристики старения мультимодальной каталитической системы, основанная на допущении дезактивации первого порядка или дезактивации второго порядка.

Настоящее изобретение также представляет способ контроля старения мультимодального катализатора, включающий получение мультимодальной каталитической системы, включающей бисамидную каталитическую систему и небисамидную каталитическую систему, и транспортирование мультимодальной каталитической системы в переносном резервуаре, где переносной резервуар поддерживают при регулируемой температуре ниже чем примерно 21°C. В еще одном варианте осуществления переносной резервуар поддерживают при регулируемой температуре ниже чем примерно 1°C и более предпочтительно ниже чем примерно -9°C.

25 В еще одном варианте осуществления, в котором мультимодальный катализатор транспортируется, бисамидная каталитическая система включает каталитическое соединение, содержащее металл группы 15. В еще одном варианте осуществления, в котором мультимодальный катализатор транспортируется, небисамидная каталитическая система включает металлоценовую каталитическую систему.

30 В еще другом варианте осуществления, в котором мультимодальный катализатор транспортируется, небисамидная каталитическая система включает металлоценовую каталитическую систему и бисамидная каталитическая система включает металлическое каталитическое соединение, содержащее атом металла группы 3-14, связанный по меньшей мере с одной анионной уходящей группой и также связанный по меньшей мере с двумя атомами группы 15, по меньшей мере один из которых также связан с атомом группы 15 или 16 через другую группу, которая может представлять собой C₁-C₂₀-углеводородную группу, содержащую гетероатом, из группы: кремний, германий, олово, свинец, фосфор или галоген, где атом группы 15 или 16 может быть также не связан ни с каким другим фрагментом или связан с водородом, группой, содержащей атом группы 14, галогеном или группой, содержащей гетероатом, и где каждый из двух атомов группы 15 также связан с циклической группой и может быть, необязательно, связан с водородом, галогеном, гетероатомом или гидрокарбильной группой, или группой, содержащей гетероатом. В варианте осуществления, дополнительном непосредственно предшествующему варианту осуществления, регулируемая температура составляет менее чем примерно 1°C и в еще одном варианте регулируемая температура составляет менее чем примерно -9°C.

50 Еще одна группа вариантов осуществления представляет контейнер или резервуар, включающий мультимодальную каталитическую систему, где мультимодальную

каталитическую систему или каталитическую систему поддерживают при регулируемой температуре. По меньшей мере в одном варианте осуществления контейнера или резервуара мультимодальная каталитическая система может быть перемешиваемой, находясь в контейнере или резервуаре.

5 Еще один вариант осуществления изобретения представляет способ полимеризации олефинов, дополнительно включающий стадии:

а) нагревания мультимодальной каталитической системы после хранения мультимодальной каталитической системы при регулируемой температуре и

10 б) перемешивания мультимодальной каталитической системы перед контактированием мультимодальной каталитической системы с мономером.

В еще одном варианте осуществления мультимодальную каталитическую систему перемешивают после нагревания мультимодальной каталитической системы.

15 По меньшей мере в одном варианте осуществления мультимодальную каталитическую систему перемешивают по меньшей мере в течение примерно 24 часов.

По меньшей мере в одном варианте осуществления мультимодальную каталитическую систему нагревают по меньшей мере до температуры примерно 10°C перед контактированием мультимодальной каталитической системы с мономером.

20 По меньшей мере в одном другом варианте осуществления мультимодальную каталитическую систему нагревают до температуры по меньшей мере примерно 10°C перед перемешиванием мультимодальной каталитической системы.

Другие признаки и преимущества настоящего изобретения станут очевидными из нижеследующего подробного описания. Однако следует понимать, что подробное описание и конкретные примеры, демонстрируя предпочтительные варианты осуществления изобретения, в то же время приведены только в качестве иллюстрации, поэтому разнообразные изменения и модификации в пределах сущности и объема изобретения будут очевидными для квалифицированных специалистов в данной области из этого подробного описания.

30 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Нижеследующие чертежи составляют часть настоящего описания и включены для дополнительной демонстрации определенных аспектов настоящего изобретения. Изобретение может быть лучше понято со ссылкой на один или более из этих чертежей в сочетании с подробным описанием представленных здесь конкретных вариантов осуществления.

40 Фиг.1 представляет график, показывающий изменение продуктивности с течением времени порошка мультимодального катализатора, сохраняемого при различных температурах.

Фиг.2 представляет график, показывающий изменение продуктивности с течением времени порошка мультимодального катализатора и суспензии мультимодального катализатора, сохраняемых при различных температурах и при регулируемой температуре согласно настоящему изобретению.

45 Фиг.3 представляет график, показывающий изменение молекулярно-массового распределения полимера, полученного с использованием мультимодального катализатора, состаренного с использованием способа ускоренного старения.

50 Фиг.4 представляет график, показывающий молекулярно-массовое распределение полимера, полученного с использованием мультимодального катализатора, сохраняемого при регулируемой температуре согласно настоящему изобретению.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В изобретении представлен способ полимеризации олефинов, включающий стадии

получения мультимодальной каталитической системы; хранения мультимодальной каталитической системы при регулируемой температуре; контактирования мультимодальной каталитической системы с мономером, выбранным из группы, состоящей из C₂-C₄-альфа-олефинов, в процессе полимеризации и получения

5 мультимодального полимера. В одном варианте осуществления мультимодальная каталитическая система включает бисамидную каталитическую систему и небисамидную каталитическую систему. В еще одном варианте осуществления каталитическая система контактирует с мономером, выбранным из группы, состоящей

10 из C₂-C₄-альфа-олефинов, и сомономером, выбранным из группы, состоящей из C₄-C₈-альфа-олефинов, в процессе полимеризации.

Используемый в настоящем описании термин «старение катализатора» относится к явлению, в котором показатели активности каталитической системы изменяются в период времени, в течение которого смесь катализаторов сохраняется после

15 получения. Эти изменения показателей активности каталитической системы отражаются в том факте, что каталитическая система будет иметь разные показатели активности при сравнении с продуктивностью образования полимера при таких же условиях после того, как смесь катализаторов хранили в течение некоторого периода

20 времени после получения катализатора. Например, может падать каталитическая продуктивность смеси катализаторов или может изменяться молекулярно-массовое распределение полученного полимера после того, как смесь катализаторов хранили в течение некоторого периода времени. Это особенно проблематично для

25 мультимодальных каталитических систем. Например, в бимодальной каталитической системе высокомолекулярный полимерный компонент (HMW) получают с первым каталитическим компонентом, и низкомолекулярный полимерный компонент (LMW) получают со вторым каталитическим компонентом при одинаковых реакционных условиях. Общая продуктивность регулируется этими показателями активности

30 компонентов. Кроме того, относительными показателями продуктивности этих двух компонентов определяется молекулярно-массовое распределение. Таким образом, когда старение воздействует на продуктивность, оно также оказывает влияние на молекулярно-массовое распределение. Более конкретно, от старения зависят доля высокомолекулярного компонента (HMW) или индекс текучести расплава и

35 фракционирование по молекулярной массе (процентные доли высокомолекулярного полимера (HMW) и низкомолекулярного полимера (LMW)). Это непосредственно влияет на свойства продукта. Термин «мультимодальный полимер», используемый в настоящем описании, означает полимер, включающий по меньшей мере «бимодальное

40 молекулярно-массовое распределение», в термин которого специалисты в данной области вкладывают самый широкий смысл, что нашло свое отражение в напечатанных публикациях и выданных патентах. Так, в предпочтительном варианте осуществления мультимодальный полимер может иметь по меньшей мере два пика молекулярной массы. Например, отдельная композиция, которая включает

45 полиолефины по меньшей мере с двумя определяемыми параметрами молекулярно-массового распределения, считается «мультимодальным» полимером, как этот термин употребляется в данном описании. Предпочтительно, кроме наличия различных молекулярных масс, полимерные компоненты могут иметь различные уровни

50 распределения сомономеров.

Термин «униmodalный», используемый в данном документе для описания полимера или полимерной композиции, означает любой полимер, например полиэтилен, который не является мультимодальным, как определено выше, например

полимер, имеющий молекулярно-массовое распределение с одним максимумом.

Используемые в настоящем описании термины «мультимодальная каталитическая система» или «мультимодальный катализатор» относятся к каталитической системе, включающей по меньшей мере два каталитических компонента или системы, причем
5 каждый каталитический компонент или система способны обеспечивать полимер с различными свойствами продукта, такими как, например, молекулярно-массовое распределение, распределение сомономеров или другое свойство продукта. Термин «мультимодальная каталитическая система» предполагает включение
10 биметаллического катализатора, а также системы нескольких катализаторов, и включает любую композицию, смесь или систему, которая содержит по меньшей мере два различных каталитических соединения, каждое из которых содержит металлы из различных групп. Предпочтительно каждое отличающееся каталитическое соединение размещено на отдельной частице носителя так, что двойной или биметаллический
15 катализатор представляет собой катализатор на носителе. Однако, как используется в настоящем описании, термин «мультимодальный катализатор» также в широком смысле включает систему или смесь, в которой один из катализаторов размещен на одной совокупности частиц носителя, а другой катализатор расположен на другой
20 совокупности частиц носителя. Предпочтительно в этом последнем примере два катализатора на носителе вводят в один реактор, либо одновременно, либо последовательно, и полимеризацию проводят в присутствии двойной или биметаллической каталитической системы, то есть двух совокупностей катализаторов на носителях. Каталитические системы, описанные выше, могут необязательно
25 содержать другие компоненты, такие как активаторы, добавки для обеспечения целостности и т.д. Каталитические системы, описанные выше, могут иметь одинаковые или различные металлы, одинаковые или различные лиганды и одинаковые или различные уходящие группы.

Без связи с какой-либо конкретной теорией полагают, что показатель активности катализатора является переменным во времени потому, что полимеризационная
30 активность различных компонентов каталитической системы может изменяться с течением времени с различными скоростями. Было обнаружено, что скорость этого изменения с течением времени зависела от температуры, при которой хранили
35 катализатор. Это изменение каталитической активности особенно проблематично для мультимодальных каталитических систем, а именно, когда мультимодальная каталитическая система включает бисамидный и небисамидный каталитический компонент. Если полимеризационная активность двух каталитических компонентов
40 изменяется с различной скоростью, то свойства полимера, полученного в одних и тех же условиях в реакторе, будут изменяться по мере старения катализатора.

Без связи с какой-либо конкретной теорией также полагают, что бисамидный каталитический компонент является более термически нестабильным, чем
45 небисамидный каталитический компонент. Это можно увидеть в резком изменении со временем продуктивности катализатора и полимеризационной активности (см. примеры ниже) катализатора, содержащего только бисамидный каталитический компонент, особенно при хранении его при повышенных температурах. Напротив, катализатор, содержащий небисамидный компонент, обнаруживал гораздо меньшее
50 изменение полимеризационной активности катализатора с течением времени. Таким образом, когда мультимодальная каталитическая система включает бисамидный и небисамидный компонент, характеристика полимеризационной активности двух компонентов изменяется с различной скоростью. Это различие усиливается при более

высоких температурах хранения. Поскольку показатели молекулярной массы и продуктивности двух компонентов с течением времени различаются, при тех же условиях получается отличающийся мультимодальный полимер. Изменение активности зависит от того, как долго хранится каталитическая система и какова температура, при которой она хранится.

Если полимеризационная активность каталитической системы непредсказуема, то в начале каталитического цикла образуются значительные количества некондиционного продукта (используемый в данном описании термин «каталитический цикл» представляет период времени, в течение которого катализатор из конкретного контейнера подается в реакционную систему), пока не будут оценены показатели полимеризационной активности и для компенсации не будут отрегулированы условия реакции. Этот процесс повторяется, если в реакционную систему подают более свежую или более старую партию катализатора. Более того, плохая продуктивность катализатора делает некоторые более старые партии катализатора непригодными к употреблению. При хранении катализатора при регулируемой температуре каталитическая активность является более предсказуемой и, в некоторых случаях, стабильной в течение длительных периодов времени хранения. Поскольку катализатор является более предсказуемым, в начале каталитического цикла образуется меньшее количество некондиционного продукта.

Используемый в настоящем описании термин «состаренный катализатор» относится к катализатору, в конкретном варианте осуществления мультимодальной каталитической системы, который хранили в течение определенного периода времени, обычно в течение более чем 5 дней, предпочтительно в течение более чем примерно 30 дней, более предпочтительно в течение более чем примерно 60 дней и еще более предпочтительно в течение более чем примерно 100 дней.

Используемый в настоящем описании термин «продуктивность свежего катализатора» относится к каталитической продуктивности мультимодальной каталитической системы, когда ее подают в полимеризационную систему вскоре (до того, как катализатор существенно изменится) после изготовления катализатора. Термин «продуктивность состаренного катализатора» относится к каталитической продуктивности мультимодальной каталитической системы, когда ее подают в полимеризационную систему после того, как катализатор хранили в течение определенного периода времени, обычно в течение более чем 5 дней, предпочтительно в течение более чем примерно 30 дней, более предпочтительно в течение более чем примерно 60 дней и еще более предпочтительно в течение более чем примерно 100 дней. В одном варианте осуществления изобретения продуктивность состаренного катализатора составляет по меньшей мере примерно 75% от продуктивности свежего катализатора, предпочтительно более чем примерно 85% от продуктивности свежего катализатора и еще более предпочтительно более чем примерно 90% от продуктивности свежего катализатора.

Используемый в настоящем описании термин «при регулируемой температуре» относится к поддержанию температуры в пределах данного диапазона, принимая во внимание то, что температура время от времени может превышать каждое конечное значение диапазона в такой мере, насколько химическая природа или состав, которые контролируются при данной температуре или в температурном интервале, не подвергаются материальному изменению или влиянию. В группе вариантов осуществления температуру поддерживают в пределах 30°C (+/- для данной температуры); альтернативно в пределах 20°C (+/- для данной температуры);

альтернативно в пределах 10°C (+/- для данной температуры); альтернативно в пределах 5°C (+/- для данной температуры) и альтернативно в пределах 2°C (+/- для данной температуры).

5 Изменение молекулярно-массового распределения полимера может быть охарактеризовано измерением фракций с высокой молекулярной массой и низкой молекулярной массой «полимера, полученного со свежим катализатором» (полимера, полученного с использованием мультимодальной каталитической системы до наступления существенных изменений катализатора), и сравнением их с фракциями с 10 высокой молекулярной массой и низкой молекулярной массой «полимера, полученного с состаренным катализатором» (полимера, полученного с использованием мультимодальной каталитической системы, которую хранили в течение определенного периода времени). В одном варианте осуществления изобретения доля высокомолекулярного полимера, полученного на стадии 15 контактирования с состаренным катализатором, составляет по меньшей мере примерно 85% от доли высокомолекулярного полимера, полученного со свежим катализатором. В еще одном варианте осуществления доля высокомолекулярного полимера, полученного с состаренным катализатором, составляет по меньшей мере 20 примерно 90% от доли высокомолекулярного полимера, полученного со свежим катализатором.

В соответствии с настоящим изобретением мультимодальную каталитическую систему хранят при регулируемой температуре для предохранения катализатора от «старения». В одном варианте осуществления каталитическую систему хранят при 25 регулируемой температуре менее чем примерно 21°C, предпочтительно менее чем примерно 1°C и еще более предпочтительно менее чем примерно -9°C.

Продолжительность времени обычного хранения мультимодальной каталитической системы может варьировать в зависимости от производственного 30 графика, местоположений производственных установок, времени перевозки и других факторов. Время хранения может быть вопросом нескольких дней или нескольких месяцев. Для целей настоящего описания катализатор рассматривается как сохраняемый от момента изготовления до момента введения его в полимеризационную систему, включая время его транспортировки или выдерживания 35 в резервуаре любого типа. Таким образом, период времени, в течение которого хранится смесь катализаторов, исчисляется временем от даты изготовления до даты, когда катализатор вводят в полимеризационную систему. В одном варианте осуществления мультимодальную каталитическую систему хранят в течение по 40 меньшей мере 30 дней, предпочтительно в течение по меньшей мере 60 дней и еще более предпочтительно по меньшей мере 100 дней.

Регулируемая температура хранения может быть каким-либо образом известна специалисту в данной области. Например, каталитическую систему можно хранить в снабженном рубашкой резервуаре-хранилище, в котором температуру каталитической 45 системы отслеживают и регулируют. В другом примере каталитическую систему помещают в резервуар-хранилище или барабан и резервуар-хранилище или барабан помещают в среду с регулируемой температурой, такую как холодильная камера, грузовик-рефрижератор или охлаждаемый отсек транспортного средства.

50 Способы полимеризации

Описанные в данном документе варианты осуществления изобретения пригодны для применения в любом способе полимеризации, который облегчает контактирование катализатора с мономером или мономером/сомономером. Способы

полимеризации включают полимеризацию в растворе, в газовой фазе с псевдооживленным слоем, в суспензионной фазе и способ при высоком давлении или их комбинацию. Предпочтительные способы включают полимеризацию в газовой фазе с псевдооживленным слоем или в суспензионной фазе одного или более олефинов, по меньшей мере один из которых представляет собой этилен или пропилен. Особенно предпочтительным является газофазный способ (например, см. патенты США №№4543399, 4588790, 5028670, 5317036, 5352749, 5405922, 5436304, 5453471, 5462999, 5616661 и 5668228, все включенные в данное описание в качестве ссылки). Также предпочтительными являются способы полимеризации, особенно газофазный способ с псевдооживленным слоем, включающие циркуляционный псевдооживленный слой, который содержит газовую фазу и жидкостную фазу.

В одном варианте осуществления способ согласно настоящему изобретению ориентирован на процесс полимеризации в растворе, при высоком давлении, в суспензии или в газовой фазе одного или более олефиновых мономеров, содержащих от 2 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 12 атомов углерода и более предпочтительно от 2 до 8 атомов углерода. Изобретение особенно хорошо подходит для полимеризации двух или более олефиновых мономеров из этилена, пропилена, бутена-1, пентена-1, 4-метилпентена-1, гексена-1, октена-1 и децена-1.

Другие мономеры, применимые в способе согласно изобретению, включают этиленненасыщенные мономеры, диолефины, содержащие от 4 до 18 атомов углерода, сопряженные или несопряженные диены, полиены, винильные мономеры и циклические олефины. Неограничивающие примеры мономеров, применимых в изобретении, могут включать норборнен, норборнадиен, изобутилен, изопрен, винилбензоциклобутан, стиролы, алкилзамещенные стиролы, этилиденнорборнен, дициклопентадиен и циклопентен.

В одном предпочтительном варианте осуществления способа согласно изобретению получают сополимер этилена, где с этиленом в газофазном процессе полимеризуют сомономер, имеющий по меньшей мере один альфа-олефин, содержащий от 3 до 15 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 12 атомов углерода и наиболее предпочтительно от 4 до 8 атомов углерода.

Давление в реакторе при газофазном процессе может варьировать от примерно 100 psig (690 кПа) до примерно 600 psig (4138 кПа), предпочтительно в диапазоне от примерно 200 psig (1379 кПа) до примерно 400 psig (2759 кПа), более предпочтительно в диапазоне от примерно 250 psig (1724 кПа) до примерно 350 psig (2414 кПа).

Температура в реакторе при газофазном процессе во время стадии контактирования может варьировать от примерно 30°C до примерно 120°C, предпочтительно от примерно 60°C до примерно 115°C, более предпочтительно в диапазоне от примерно 70°C до 110°C и наиболее предпочтительно в диапазоне от примерно 70°C до примерно 95°C.

Другие газофазные процессы, рассматриваемые в способе согласно изобретению, включают последовательные или многостадийные способы полимеризации. Кроме того, газофазные процессы, рассматриваемые изобретением, включают таковые, описанные в патентах США №№5627242, 5665818 и 5677375 и в европейских патентных публикациях EP-A-0794200, EP-B1-0649992, EP-A-0802202 и EP-B-634421, включенных в настоящее описание в качестве ссылки.

В одном варианте осуществления изобретение относится к способу полимеризации, в частности газофазному процессу или процессу в суспензионной фазе, для полимеризации исключительно пропилена отдельно или с одним или более

мономерами, включающими этилен и/или другие олефины, содержащие от 4 до 12 атомов углерода. Полипропиленовые полимеры могут быть получены с использованием в особенности мостиковых металлоценовых катализаторов, как описано в патентах США №№5296434 и 5278264, включенных оба в данное описание в качестве ссылки. Полимеры на основе пропилена, которые получают способом согласно изобретению, включают атактический полипропилен, изотактический полипропилен и синдиотактический полипропилен. Другие пропиленовые полимеры включают статистический пропилен, блок-сополимеры или ударопрочные сополимеры.

Один предпочтительный способ полимеризации согласно изобретению обозначается как полимеризация с образованием частиц, или суспензионный способ, где температуру поддерживают на уровне ниже температуры, при которой полимер переходит в раствор. Такой способ хорошо известен в данной области и описан, например, в патенте США №3248179, который включен в данное описание в качестве ссылки. Другие суспензионные способы включают способы, в которых используют циркуляционный реактор, и способы, в которых используют несколько реакторов с перемешиванием, соединенных последовательно, параллельно или в их комбинации. Неограничивающие примеры суспензионных способов включают способы с непрерывной циркуляцией или в реакторе с перемешиванием. Кроме того, другие примеры суспензионных способов описаны в патентах США №№4613484 и 5986021, которые полностью включены в данное описание в качестве ссылки.

Примеры способов в растворе описаны в патентах США №№4271060, 5001205, 5236998, 5589555 и 5977251 и патентных заявках РСТ WO 99/32525 и РСТ WO 99/40130, которые полностью включены в настоящее описание в качестве ссылки.

Каталитические системы

Мультимодальная каталитическая система, используемая в изобретении, может быть любой подходящей мультимодальной каталитической системой для полимеризации альфа-олефинов. Каталитические соединения, которые могут быть использованы в каталитической системе согласно изобретению, включают соединения, содержащие металлы группы 15; металлоценовые соединения; феноксидные каталитические соединения; дополнительно разработанные каталитические соединения; и катализаторы традиционного типа на основе переходных металлов. Все ссылки на химические соединения, используемые в данном описании, приведены в новой системе номенклатуры ИЮПАК (IUPAC) для описания химической науки в общем, как определено в изданиях Nomenclature of Organic Chemistry, Oxford: Pergamon Press, 1979; A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Recommendations 1993, Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1993, и Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990, Oxford: Blackwell Scientific Publications. (1990). Согласно новой системе ИЮПАК элемент группы 15 представляет собой элемент из группы элементов азота (также известной как группа VA, бывшая группа V старой периодической таблицы). Мультимодальная каталитическая система согласно изобретению может включать каталитические композиции, описанные в патентах США №№6605675, 6846886, 6956089, 6274684, 6841631, 6894128, 6534604 и 6689847 и патентных публикациях РСТ W001/30861 и W002/46243, все из которых включены в настоящее описание в качестве ссылки. Предпочтительные каталитические системы дополнительно включают каталитическую систему, содержащую бисамидный катализатор на носителе, как описано в патенте США №6271325, который также включен в данное описание в качестве ссылки.

В одном варианте осуществления бисамидная каталитическая система согласно изобретению может включать одно или более каталитических соединений, содержащих металлы группы 15. Соединение, содержащее металл группы 15, как правило, включает атом металла из групп 3-14, предпочтительно групп 3-7, более предпочтительно групп 4-6 и еще более предпочтительно атом металла группы 4, связанный по меньшей мере с одной уходящей группой и также связанный по меньшей мере с двумя атомами группы 15, по меньшей мере один из которых также связан с атомом группы 15 или 16 через другую группу.

В одном варианте осуществления по меньшей мере один из атомов группы 15 также связан с атомом группы 15 или 16 через другую группу, которая может представлять собой C₁-C₂₀-углеводородную группу, содержащую гетероатом из группы: кремний, германий, олово, свинец или фосфор, где атом группы 15 или 16 может быть также не связан ни с каким другим фрагментом или связан с водородом группой, содержащей атом группы 14, галогеном или группой, содержащий гетероатом, и где каждый из атомов группы 15 также связан с циклической группой и необязательно может быть связан с водородом, галогеном, гетероатомом или гидрокарбильной группой, или группой, содержащей гетероатом.

Другие бисамидные каталитические соединения представляют собой такие имидокомплексы металлов группы 5 и 6, которые описаны в патентной заявке EP-A2-0816384 и патенте США №5851945, которые включены в данное описание в качестве ссылки. Кроме того, бисамидные каталитические соединения включают мостиковые бис(ариламидо)соединения группы 4, описанные в публикации D.H.McConville et al., in Organometallics, 1195, 14, 5478-5480, которая включена в данное описание в качестве ссылки. В дополнение, мостиковые каталитические бис(амидо)соединения описаны в патентной заявке WO 96/27439, которая включена в данное описание в качестве ссылки. В одном варианте осуществления мультимодальная каталитическая система включает «бисамидное» каталитическое соединение в комбинации с активатором, высушенное распылительной сушкой до порошкообразного состояния, затем смешанное с минеральным маслом с образованием суспензии, как описано в патенте США 6605675, который включен в данное описание в качестве ссылки.

В одном варианте осуществления изобретения мультимодальная каталитическая система включает бисамидную каталитическую систему и небисамидную каталитическую систему. Небисамидная каталитическая система может быть любой каталитической системой, совместимой с бисамидной каталитической системой. В одном варианте осуществления небисамидная каталитическая система включает металлоценовую систему или традиционную каталитическую систему на основе переходного металла.

Используемый в настоящем описании термин «металлоцен» следует толковать в широком смысле для включения любого соединения, которое описывается как «металлоцен» в публикации или патенте, а также любого химического соединения или структуры, которые описаны в данном документе как металлоцен. Металлоценовые каталитические соединения и каталитические системы, применимые в изобретении, могут включать таковые, описанные в патентах США №№5064802, 5145819, 5149819, 5243001, 5239022, 5276208, 5296434, 5321106, 5329031, 5304614, 5677401, 5723398, 5753578, 5854363, 5856547, 5858903, 5859158, 5900517, 5939503 и 5962718, в патентных публикациях PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 и WO 99/14221 и европейских патентных публикациях EP-A-0578838, EP-A-0638595, EP-B-0513380, EP-A1-0816372, EP-A2-

0839834, EP-B1-0632819, EP-B1-0739361, EP-B1-0748821 и EP-B1-0757996, все из которых полностью включены в данное описание в качестве ссылки.

В одном варианте осуществления металлоценовые каталитические соединения, применимые в изобретении, включают металлоценовые соединения, описанные, например, в патентных публикациях PCT WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO 96/00244, WO 97/15602 и WO 99/20637, в патентах США №№5057475, 5096867, 5055438, 5198401, 5227440 и 5264405 и европейской патентной публикации EP-A-0420436, все из которых полностью включены в данное описание в качестве ссылки.

По меньшей мере в одном обширном варианте осуществления металлоценовый катализатор представляет собой соединение, представленное формулой $Cp_m MR_n X_q$, где «Ср» означает либо циклопентадиенильное кольцо, которое может быть замещенным или незамещенным, либо производное циклопентадиенильного кольца, такое как инденильное кольцо, которое также может быть замещенным или незамещенным. В конкретном варианте осуществления металлоцен, используемый для получения унимодального полиэтилена, включает два циклопентадиенильных кольца, и такой металлоцен называется в данном описании «бисциклопентадиенильным металлоценом» или «бис-Ср-металлоценом». Предпочтительно металлоцен, используемый для образования одного из полиэтиленов, и предпочтительно металлоцен, используемый для образования (например, приготовления или изготовления) «второго полиэтилена», описанного в данном документе (например, одного из двух полиэтиленов в смешанной композиции из двух полиэтиленов), имеет два или более Ср лигандов, наиболее предпочтительно два Ср лиганда, и, таким образом, должен рассматриваться как «бис-Ср-металлоцен». В более конкретном варианте осуществления металлоцен представляет собой замещенный бисциклопентадиенил, предпочтительно таковой, который замещен метильной группой и бутильной группой, такой как дихлорид или дифторид бис (1,3-метилбутилдициклопентадиенил)циркония.

Другие примеры металлоценов указаны в публикации 1&2 Metallocene-Based Polyolefins (John Scheirs&W. Kaminsky, John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G.G.Hiatky in 181 Coordination Chem. Rev., 243-296 (1999), и, в частности, этих металлоценов для применения в синтезе полиэтилена в публикации 1 Metallocene-Based Polyolefins 261-377 (2000). Металлоценовые каталитические соединения, описанные в данном документе, включают соединения типа «полусэндвич» и «целый сэндвич», имеющие один или более Ср лигандов (циклопентадиенил и лиганды, изоlobalьные циклопентадиенилу), связанных по меньшей мере с одним атомом металла от группы 3 до группы 12, и одну или более уходящих групп, связанных по меньшей мере с одним атомом металла. В дальнейшем в данном документе эти соединения будут называться как «металлоцены» или «металлоценовые каталитические компоненты». Каждый описанный в данном документе металлоцен предпочтительно нанесен на материал носителя в конкретном варианте осуществления, как описывается дополнительно ниже, и может быть нанесен на носитель с другим каталитическим компонентом или без него.

Ср лиганды представляют собой одно или более колец или кольцевых систем, по меньшей мере часть из которых включает π -связанные системы, такие как циклоалкадиенильные лиганды и гетероциклические аналоги. Кольцо(кольца) или кольцевая(кольцевые) система(системы) обычно содержат атомы, выбранные из группы, состоящей из атомов групп 13-16, и, более конкретно, атомов, которые в составе Ср лигандов предпочтительно выбирают из группы, состоящей из углерода,

азота, кислорода, кремния, серы, фосфора, германия, бора и алюминия и их комбинаций, где углерод составляет по меньшей мере 50% от членов кольца. Еще более конкретно, Ср лиганд(лиганды) предпочтительно выбирают из группы, состоящей из замещенных и незамещенных циклопентадиенильных лигандов и лигандов, изоlobalьных циклопентадиенилу, неограничивающие примеры которых включают циклопентадиенильные, инденильные, флуоренильные и другие структуры. 5
Дополнительные неограничивающие примеры таких лигандов включают циклопентадиенил, циклопентафенантренил, инденил, бензинденил, флуоренил, 10
октагидрофлуоренил, циклооктатетраенил, циклопентациклододецен, фенантринденил, 3,4-бензофлуоренил, 9-фенилфлуоренил, 8-Н-циклопент[а] аценафтиленил, 7Н-добензофлуоренил, индено[1,2-9]антрен, тиофеноинденил, тиофенофлуоренил, их гидрированные производные (например, 4,5,6,7- 15
тетрагидроинденил или Н4Ind), их замещенные производные (описанные более подробно ниже) и их гетероциклические производные.

Атом металла М в металлоценовом каталитическом соединении, как описано на протяжении всего описания и в пунктах формулы изобретения, может быть выбран из группы, состоящей из атомов групп 3-12 и атомов группы лантанидов в одном 20
варианте осуществления, и выбран из группы, состоящей из атомов групп 3-10 в более конкретном варианте осуществления, и выбран из группы, состоящей из Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir и Ni в еще более конкретном варианте осуществления, и выбран из группы, состоящей из атомов групп 4, 5 и 6 в еще более конкретном варианте осуществления, и атомов Ti, Zr, Hf в еще более конкретном 25
варианте осуществления, и Zr в еще более конкретном варианте осуществления. Состояние окисления атома металла М может варьировать от 0 до +7 в одном варианте осуществления; и в более конкретном варианте осуществления составляет +1, +2, +3, +4 или +5; и в еще более конкретном варианте осуществления составляет +2, +3 или +4. Группы, связанные с атомом металла М, являются такими, что соединения, описанные ниже формулами и структурами, являются электрически нейтральными, если только не указано иное. Ср лиганд(лиганды) образует(ют) по 30
меньшей мере одну химическую связь с атомом металла М с образованием «металлоценового каталитического соединения». Ср лиганды отличаются от 35
уходящих групп, связанных с каталитическим соединением, тем, что они не являются высокочувствительными к реакциям замещения/отщепления.

В пределах объема настоящего изобретения, в одном варианте осуществления, металлоценовые каталитические соединения включают комплексы Ni²⁺ и Pd²⁺, 40
описанные в статьях Johnson et al., "New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins", J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6414-6415, и Johnson et al., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267-268, и патентной заявке WO 96/23010, опубликованной 1 августа 1996 года, WO 99/02472, патентах США 45
№№5852145, 5866663 и 5880241, которые все полностью включены в данное описание в качестве ссылки. Эти комплексы могут быть либо аддуктами диалкиловых простых эфиров, либо продуктами реакции алкилирования описанных дигалогенидных комплексов, которые могут быть активированы до катионного состояния с помощью 50
активаторов согласно настоящему изобретению, описанных ниже.

Кроме того, один или более конкретных вариантов осуществления описываемых в данном документе композиций включают мультимодальную каталитическую систему, содержащую HN₃, бис (2-(триметилфениламидо)этил)аминодобензилциркониий (для

высокомолекулярного компонента) и Р-металлоценовый катализатор, дихлорид бис(н-пропилциклопентадиенил)циркония (для низкомолекулярного компонента).

Также в качестве металлоценового катализатора включены эти дииминовые лиганды соединений металлов групп 8-10, раскрытые в публикациях РСТ WO 96/23010 и WO 97/48735 и Gibson et al., Chem. Comm., pp.849-850 (1998), все из которых включены в данное описание в качестве ссылки.

В одном варианте осуществления также рассматривается, что металлоценовые катализаторы согласно изобретению, описанные выше, включают их структурные или оптические, или энантиомерные изомеры (мезоформы и рацемические изомеры, например, см. патент США №5852143, включенный в данное описание в качестве ссылки), и их смеси.

Традиционные катализаторы на основе переходных металлов представляют собой традиционные катализаторы Циглера-Натта и хромовые катализаторы типа продуктов фирмы Phillips, хорошо известные в данной области. Примеры традиционных катализаторов на основе переходных металлов обсуждаются в патентах США №№4115639, 4077904, 4482687, 4564605, 4721763, 4879359 и 4960741, все из которых включены в данное описание в качестве ссылки. Традиционные каталитические соединения переходных металлов, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, включают соединения переходных металлов из групп III-VIII, предпочтительно IVB-VIB периодической таблицы элементов.

Еще другие традиционные каталитические соединения переходных металлов и каталитические системы, подходящие для использования в настоящем изобретении, раскрыты в патентах США №№4124532, 4302565, 4302566 и 5763723 и опубликованы в EP-A2 0416815 A2 и EP-A1 0420436, все из которых включены в данное описание в качестве ссылки.

Другие катализаторы могут включать катионные катализаторы, такие как $AlCl_3$, ванадиевые катализаторы, катализаторы с напряженной геометрией, кобальтовые и железные катализаторы, все они хорошо известны в данной области.

В одном варианте осуществления изобретения мультимодальная каталитическая система содержит высушенную распылительной сушкой смесь катализаторов, где высушенное распылительной сушкой каталитическое соединение включает бисамидное каталитическое соединение, металлоценовое каталитическое соединение, активатор и остаточный растворитель. В предпочтительном варианте осуществления пирогенный диоксид кремния смешивают с метилалюмоксаном и затем подвергают распылительной сушке с образованием метилалюмоксана на носителе.

В еще одном варианте осуществления каталитические соединения и/или активаторы предпочтительно смешивают с материалом носителя, таким как материал диспергированного наполнителя, и затем подвергают распылительной сушке, предпочтительно с образованием свободно текучего порошка. Распылительная сушка может быть проведена любым способом, известным в данной области. См. EP A 0668295 B1, патент США №5674795, патент США №5672669 и патентную заявку США с серийным №09/464114, поданную 16 декабря 1999 года, которая, в частности, описывает распылительную сушку катализаторов на носителях.

Способы распылительной сушки и композиции, особенно применимые для настоящего изобретения, также описаны в патенте США №6605675, который включен в данное описание в качестве ссылки. Как правило, распылительную сушку катализаторов можно проводить, помещая каталитическое соединение и, необязательно, активатор в раствор (позволяющий, если желательно,

каталитическому соединению и активатору взаимодействовать), добавляя материал наполнителя, такого как оксид кремния или пирогенный диоксид кремния, такой как Gasil™ или Cabosil™, затем продавливая раствор при высоких давлениях через форсунку.

5 В некоторых смесях катализаторов, высушенных распылительной сушкой, два или более каталитических соединений могут быть добавлены вместе и подвергнуты совместному распылению. Кроме того, в смеси активатор/наполнитель могут присутствовать дополнительные добавки или растворители, такие как 1-гексен.

10 В еще одном варианте осуществления к смеси добавляют связующие средства. Они могут быть добавлены в качестве средства улучшения морфологии частиц, т.е. сужения распределения частиц по размерам (гранулометрического состава), снижения пористости частиц и обеспечения возможности применения уменьшенного количества алюминоксана, который действует как «связующее средство».

15 В одном варианте осуществления изобретения высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов включает менее чем примерно 5 вес.% бисамидного каталитического соединения и металлоценового соединения в совокупности, и предпочтительно от примерно 1 до примерно 3 вес.% бисамидного каталитического соединения и металлоценового соединения в совокупности.

20 В еще одном варианте осуществления высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов включает от примерно 30 до примерно 50 вес.% активатора, предпочтительно от примерно 35 до примерно 40 вес.% активатора.

25 В еще одном дополнительном варианте осуществления высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов содержит от примерно 50 до примерно 70 вес.% оксида кремния в качестве наполнителя и предпочтительно от примерно 50 до примерно 60 вес.% оксида кремния в качестве наполнителя.

30 В других вариантах осуществления высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов содержит от примерно 1 до примерно 6 вес.% остаточного растворителя и предпочтительно от примерно 2 до примерно 4 вес.% остаточного растворителя.

35 В одном предпочтительном варианте осуществления высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов содержит от примерно 1 до примерно 3 вес.% бисамидного каталитического соединения и металлоценового соединения в совокупности; от примерно 30 до примерно 50 вес.% активатора; от примерно 50 до примерно 70 вес.% оксида кремния в качестве наполнителя и от примерно 2 до примерно 4 вес.% остаточного растворителя.

40 В одном варианте осуществления мультимодальная каталитическая система включает представленную выше высушенную распылительной сушкой смесь, диспергированную в жидкости с образованием суспензионной каталитической смеси. Эту суспензионную каталитическую смесь затем подают в полимеризационный реактор. В одном варианте осуществления жидкость включает масло и углеводород, где углеводород представляет собой алкан с числом атомов углерода C₆ или более. Суспензионная каталитическая смесь предпочтительно имеет от примерно 10 до 40 вес.% высушенной распылительной сушкой смеси в суспензионной каталитической смеси и предпочтительно от 15 до 30 вес.% высушенной распылительной сушкой смеси в суспензионной каталитической смеси.

50 В еще одном варианте осуществления суспензионная каталитическая смесь содержит от примерно 60 до примерно 70 вес.% масла и менее чем примерно 20 вес.% алкана с числом атомов углерода C₆ или более. В еще дополнительных вариантах

осуществления алкан с числом атомов углерода C_6 или более предпочтительно представляет собой гексан и более предпочтительно высокочистый изопарафиновый растворитель, такой как доступный от ExxonMobil Chemical в виде продукта Isopar Fluids, имеющего температуру кипения по ASTM D 86 выше примерно 970С (Isopar является торговой маркой ExxonMobil Corporation).

Один вариант осуществления изобретения представляет способ полимеризации олефинов, включающий стадии получения мультимодальной каталитической системы, включающей бисамидную каталитическую систему и небисамидную каталитическую систему;

хранения мультимодальной каталитической системы при регулируемой температуре;

контактирования мультимодальной каталитической системы с мономером, выбранным из группы, состоящей из C_3 - C_4 -альфа-олефинов, в процессе полимеризации,

и получения мультимодального полимера.

В этом варианте осуществления:

бисамидная каталитическая система включает носитель, активатор и каталитическое соединение, содержащее металл группы 15;

небисамидная каталитическая система включает металлоценовое каталитическое соединение; стадию контактирования проводят при температуре выше чем примерно 60°C и давлении от примерно 200 psig (1,38 МПа (избыточных)) до примерно 400 psig (2,76 МПа (избыточных)); мультимодальный катализатор хранят в течение по меньшей мере 30 дней; регулируемая температура составляет менее чем примерно 1°C и продуктивность состаренного катализатора составляет по меньшей мере примерно 75% от продуктивности свежего катализатора. В другом варианте осуществления продуктивность состаренного катализатора составляет по меньшей мере примерно 85% от продуктивности свежего катализатора и предпочтительно по меньшей мере примерно 90% от продуктивности свежего катализатора. В дополнительном варианте осуществления регулируемая температура составляет менее чем примерно -9°C.

Один вариант осуществления изобретения представляет способ полимеризации олефинов, включающий стадии

получения мультимодальной каталитической системы, включающей бисамидную каталитическую систему и небисамидную каталитическую систему;

хранения мультимодальной каталитической системы при регулируемой температуре; контактирования мультимодальной каталитической системы с мономером, выбранным из группы, состоящей из C_3 - C_4 -альфа-олефинов, в процессе полимеризации,

и получения мультимодального полимера.

В этом варианте осуществления:

бисамидная каталитическая система включает носитель, активатор и каталитическое соединение, содержащее металл группы 15;

небисамидная каталитическая система включает металлоценовое каталитическое соединение; стадию контактирования проводят при температуре выше чем примерно 60°C и давлении от примерно 200 psig (1,38 МПа (избыточных)) до примерно 400 psig (2,76 МПа (избыточных)); мультимодальный катализатор хранят в течение по меньшей мере 30 дней; регулируемая температура составляет менее чем примерно 1°C и доля высокомолекулярного полимера, полученного на стадии

контактирования с состаренным катализатором, составляет по меньшей мере примерно 85% от доли высокомолекулярного полимера, полученного со свежим катализатором, предпочтительно доля высокомолекулярного полимера, полученного с состаренным катализатором, составляет по меньшей мере примерно 90% от доли высокомолекулярного полимера, полученного со свежим катализатором. В дополнительном варианте осуществления регулируемая температура составляет менее чем примерно -9°C.

В некоторых вариантах осуществления изобретения мультимодальную каталитическую систему нагревают после хранения при регулируемой температуре и затем перемешивают перед контактированием мультимодальной каталитической системы с мономером. Используемый в данном описании термин «нагретый» относится к повышению температуры мультимодальной каталитической системы выше уровня температуры, при которой ее хранили. Мультимодальная каталитическая система может быть нагрета простым извлечением мультимодальной каталитической системы из среды хранения при регулируемой температуре и обеспечением возможности нагревания катализатора при воздействии условий окружающей среды. Катализатор также можно нагреть, помещая мультимодальную каталитическую систему в нагретую окружающую среду или подводя тепло к контейнеру для хранения, содержащему мультимодальную каталитическую систему.

Термин «перемешиваемый», используемый в данном описании, относится к приведению мультимодальной каталитической системы в движение, чтобы обеспечить возможность суспендирования твердых частиц каталитической системы в разбавителе суспензионной каталитической системы. Перемешивание может быть выполнено любым способом, подходящим для того, чтобы вызвать смешивание твердых частиц и разбавителя друг с другом и суспендирование твердых частиц. В некоторых вариантах осуществления перемешивание может быть обеспечено встряхиванием, вращением или движением иным образом контейнера или резервуара, содержащего мультимодальную каталитическую систему.

В некоторых вариантах осуществления мультимодальная каталитическая система может быть перемешана после нагревания мультимодальной каталитической системы. В этом варианте осуществления контейнер или резервуар, содержащий мультимодальную каталитическую систему, может быть извлечен из контролируемой среды на некоторый период времени перед тем, как катализатор должен быть перемешан. Затем, после нагревания катализатора, его перемешивают с помощью перемешивающего устройства, например устройства для вращения резервуара, в котором находится катализатор.

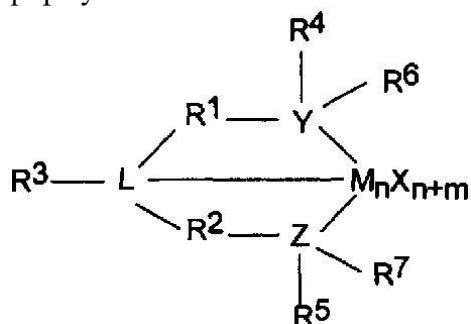
В некоторых вариантах осуществления мультимодальная каталитическая система может быть перемешана в течение периода времени, достаточного для обеспечения того, чтобы частицы твердого катализатора, содержащегося в мультимодальной каталитической системе, были полностью суспендированы в суспензии. В некоторых вариантах осуществления мультимодальную каталитическую систему можно перемешивать в течение по меньшей мере примерно 12, 24, 36 или более часов, чтобы обеспечить возможность повторного суспендирования любых частиц катализатора, которые были ресуспендированы в результате седиментации.

В других вариантах осуществления мультимодальная каталитическая система может быть нагрета до температуры по меньшей мере примерно 0, 10 или 20°C перед контактированием мультимодальной каталитической системы с мономером. В некоторых вариантах осуществления мультимодальная каталитическая система может

быть нагрета перед перемешиванием мультимодальной каталитической системы. В других вариантах осуществления мультимодальная каталитическая система может быть нагрета в ходе перемешивания мультимодальной каталитической системы или даже после того, как мультимодальная каталитическая система была перемешана.

Мультимодальные полимеры

Один или более конкретных вариантов осуществления описанных в данном документе композиций включают бимодальный полиэтилен. В некоторых вариантах осуществления бимодальный полиэтилен для композиции может быть получен, как описано в патентах США №№6605675 или 6608149, оба из которых включены в данное описание в качестве ссылки, в частности, в аспектах, которые раскрывают и описывают методику получения бимодального полиэтилена. По меньшей мере в одном конкретном варианте осуществления композиция включает бимодальный полиэтилен, полученный с использованием описываемой здесь каталитической системы. Например, бимодальный полиэтилен может быть получен полимеризацией, проводимой в присутствии каталитической системы, которая включает высокодисперсный наполнитель и каталитическое соединение, представленное формулой



где М представляет металл группы 4, 5 или 6; каждый X независимо представляет анионную уходящую группу; индекс n представляет степень окисления металла М; индекс m представляет формальный заряд лиганда, включающего Y, Z и L; Y представляет атом группы 15; Z представляет атом группы 15; L представляет атом группы 15; R¹ и R² независимо представляют C₁-C₂₀-углеводородную группу или группу, содержащую гетероатом, где гетероатом представляет собой кремний, германий, олово, свинец или фосфор; необязательно R¹ и R² соединены между собой; R³ представляет отсутствующий фрагмент, водород, группу, содержащую атом группы 14, галоген или содержащую гетероатом группу; R⁴ и R⁵ независимо представляют алкильную группу, арильную группу, замещенную арильную группу, циклоалкильную группу, замещенную циклоалкильную группу или полициклическую систему и R⁶ и R⁷ независимо представляют отсутствующий фрагмент, водород, алкильную группу, галоген, гетероатом, гидрокарбильную группу или группу, содержащую гетероатом.

Прогнозируемая активность мультимодального катализатора

Одно преимущество настоящего изобретения состоит в способности свести к минимуму изменение полимеризационной активности мультимодальной каталитической системы, тогда как еще одно преимущество заключается в способности прогнозировать свойства полимера, полученного с состаренным катализатором. Соответственно этому настоящее изобретение также представляет способ полимеризации олефинов для получения мультимодального полимера путем создания мультимодальной каталитической системы, включающей бисамидную

каталитическую систему и небисамидную каталитическую систему, и контактирования мультимодальной каталитической системы с альфа-олефиновой композицией в процессе полимеризации для получения мультимодального полимера, где свойство мультимодального полимерного продукта предсказывают с использованием

5 прогнозируемой характеристики старения мультимодальной каталитической системы.

Прогнозируемая характеристика старения может представлять собой любую характеристику, используемую для оценки полимеризационной производительности мультимодальной каталитической системы. Особенный интерес представляет

10 активность мультимодальной каталитической системы при получении полимера с конкретным свойством продукта или активность мультимодальной каталитической системы в отношении конкретного параметра полимеризации. Используемый в данном описании термин «активность» относится к количественной

15 производительности каталитической системы при данном наборе условий полимеризации или прогностической модели производительности как функции параметра полимеризации или условий полимеризации.

Свойством продукта может быть любое свойство полимера и предпочтительно свойство продукта или характеристика полимеризации, обуславливаемые

20 каталитической композицией. Свойство продукта может представлять собой содержание остаточного катализатора, продуктов разложения катализатора, индекс расплава мультимодального полимера, плотность, показатель текучести расплава, молекулярно-массовое распределение, процентное содержание высокомолекулярного компонента или процентное содержание низкомолекулярного компонента, или любое

25 другое измеримое свойство полимера. Параметром полимеризации может быть продуктивность катализатора, концентрация водорода, концентрация мономера, концентрация сомономера, концентрация активатора, температура полимеризации или любой другой производственный параметр.

Таким образом, используемый в настоящем описании термин «прогнозируемая характеристика старения» относится к количественно оцениваемой

30 производительности состаренной (после хранения) мультимодальной каталитической системы при данном наборе условий полимеризации, или прогностической модели производительности как функции параметра полимеризации или условий

35 полимеризации. Например, прогнозируемая характеристика старения может представлять собой активность катализатора как функцию времени хранения, температуры или их комбинации, или изменение каталитической активности как функции времени хранения, температуры или их комбинации. Каталитическая

40 активность может быть характеристикой продуктивности катализатора, характеристикой влияния катализатора на молекулярно-массовое распределение, характеристикой влияния катализатора на индекс расплава, характеристикой влияния катализатора на плотность, показателем активности по водороду, показателем активности по сомономеру или любым другим свойством полимера, обусловленным

45 катализатором.

Чтобы количественно оценить влияние старения катализатора на мультимодальную каталитическую систему, могут быть проведены испытания на

каждом каталитическом компоненте для определения полимеризационной активности

50 этого каталитического компонента с течением времени. Эти испытания могут занять очень продолжительное время вследствие медленных изменений каталитической активности во времени. Так, в одном варианте осуществления изобретения прогнозируемую характеристику старения определяют с использованием способа

ускоренного старения. Используемый в данном описании термин «способ ускоренного старения» относится к способу, в котором испытания для количественной оценки полимеризационной активности ускоряются путем хранения испытуемого катализатора при повышенной температуре перед оценкой испытуемого катализатора. Таким образом, способ ускоренного старения включает стадии приготовления испытуемого катализатора, предпочтительно включающего однокомпонентную каталитическую систему, хранения испытуемого катализатора при повышенной температуре, проведения полимеризации с испытуемым катализатором и оценки полимеризационной активности испытуемого катализатора. Полимеризационную активность испытуемого катализатора можно сравнить с контрольным катализатором, который представляет собой часть испытуемого катализатора, которую оценивают вскоре после его получения.

Ускоренный способ используют для оценки бисамидной и небисамидной каталитических систем по отдельности и самой мультимодальной каталитической системы. Способ ускоренного старения включает стадии: приготовления партии свежего испытуемого катализатора; получения полимерного образца со свежим катализатором; хранения испытуемого катализатора при повышенной температуре для получения состаренного катализатора; получения полимерного образца с состаренным катализатором; измерения продуктивности каждого образца катализатора во время полимеризации и оценки свойств полимера каждого полимерного образца. Повышенная температура предпочтительно представляет значение выше наивысшей предполагаемой температуры окружающей среды, где может храниться коммерческий катализатор, и ниже температуры дезактивации катализатора. В одном варианте осуществления повышенная температура составляет от примерно 40 до 120°C; альтернативно повышенная температура составляет от примерно 50 до 80°C; альтернативно повышенная температура составляет от примерно 50 до 70°C; альтернативно повышенная температура составляет от примерно 50 до 65°C; альтернативно повышенная температура составляет от примерно 55 до 65°C. В группе вариантов осуществления повышенная температура составляет 60°C. В одном варианте осуществления изготавливают, хранят и тестируют первый испытуемый катализатор, включающий бисамидный каталитический компонент, и отдельно изготавливают, хранят и тестируют второй испытуемый катализатор, включающий небисамидный каталитический компонент.

В одном варианте осуществления изобретения в способе ускоренного старения используют установку высокопроизводительного полимеризационного тестирования (НТРТ), включающую реактор параллельной полимеризации (PPR), блок высокотемпературной скоростной гель-проникающей хроматографии (GPC), модульную измерительную систему с сенсорной матрицей и блок автоматизированного FTIR-анализа (инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием). Предпочтительная установка НТРТ доступна от Symyx Discovery Tools, Inc. Разнообразные методы испытаний и реакторы для параллельной полимеризации (PPR) также обсуждаются в патентной публикации США 2003161763 и в патентных публикациях PCT WO 1999064160, WO 2001098371 и WO 2000009255, все из которых включены в настоящее описание в качестве ссылки.

В одном варианте осуществления способ дополнительно предусматривает определение первой характеристики старения бисамидной каталитической системы; определение второй характеристики старения небисамидной каталитической системы и сочетание первой характеристики старения и второй характеристики старения для

получения прогнозируемой характеристики старения мультимодальной каталитической системы при данных условиях полимеризации. Первая и вторая характеристики старения могут представлять собой любые характеристики, используемые для оценки производительности полимеризации для катализатора, и предпочтительно такие же характеристики, как прогнозируемая характеристика старения.

В одном варианте осуществления первая характеристика старения представляет собой показатель каталитической продуктивности бисамидной каталитической системы как функции времени, тогда как вторая характеристика старения представляет собой показатель каталитической продуктивности небисамидной каталитической системы как функции времени. Используемый в данном описании термин «показатель каталитической продуктивности» относится к каталитической продуктивности каталитической системы при данном наборе условий полимеризации, или модели каталитической продуктивности как функции условий полимеризации.

В еще одном варианте осуществления первая характеристика старения представляет собой первый показатель молекулярно-массового распределения для бисамидной каталитической системы после периода хранения, тогда как вторая характеристика старения представляет собой второй показатель молекулярно-массового распределения для небисамидной каталитической системы как функции времени. В еще одном варианте осуществления первая характеристика старения представляет собой первый показатель индекса расплава для бисамидной каталитической системы как функции времени, тогда как вторая характеристика старения представляет собой второй показатель индекса расплава для небисамидной каталитической системы как функции времени.

В одном варианте осуществления изобретения первую характеристику старения и вторую характеристику старения определяют с использованием способа ускоренного старения для сокращения продолжительности определения искомым характеристик. В дополнительном варианте осуществления в способе ускоренного старения для получения характеристики старения используют установку высокопроизводительной полимеризации.

Чтобы количественно оценить «показатели» характеристик старения, предпочтительно разработать модели, которые могут быть использованы для прогнозирования свойств продукта или параметров полимеризации. Специалист в данной области может провести эксперименты для количественного определения характеристик мультимодального катализатора и/или отдельных каталитических систем, которые составляют мультимодальную каталитическую систему. Модели могут быть многочленными математическими моделями, которые могут включать разнообразные порядки параметров. В одном варианте осуществления изобретения первая модель первой характеристики старения и вторая модель второй характеристики старения разработаны на основе допущений дезактивации первого порядка или дезактивации второго порядка. В еще одном варианте осуществления на основе допущений дезактивации первого порядка или дезактивации второго порядка разработана прогнозируемая характеристика старения мультимодальной каталитической системы.

Каталитические системы обычно размещают и/или транспортируют в переносных контейнерах или резервуарах для хранения или перевозки между предприятиями для производства катализаторов и предприятиями для производства полимеров. Переносные контейнеры или резервуары могут быть просто перенесены локально в

пределах производственной площадки, или могут быть перевезены с использованием грузовика, самолета или судна на другие производственные площадки по всему миру. Переносные резервуары могут представлять собой цилиндры, барабаны, одобренные Министерством транспорта США (DOT) контейнеры или любой другой подходящий переносной резервуар. Чтобы контролировать старение мультимодального катализатора, переносной резервуар можно поддерживать при регулируемой температуре, как описано в данном документе выше. В одном варианте осуществления переносной резервуар поддерживают при регулируемой температуре, помещая переносной резервуар в среду с регулируемой температурой, такую как грузовик-рефрижератор или судовой контейнер. Альтернативно переносной резервуар может быть оснащен любым другим подходящим средством для поддержания пространства внутри переносного резервуара при регулируемой температуре. Таким образом, настоящее изобретение также представляет способ контроля старения любой описанной в данном документе мультимодальной каталитической системы, включающей стадии получения мультимодальной каталитической системы, включающей бисамидную каталитическую систему и небисамидную каталитическую систему; и транспортирования мультимодальной каталитической системы в переносном резервуаре, где переносной резервуар поддерживают при регулируемой температуре менее чем примерно 21°C, предпочтительно переносной резервуар поддерживают при регулируемой температуре менее чем примерно 1°C и более предпочтительно переносной резервуар поддерживают при регулируемой температуре менее чем примерно -9°C.

Одна группа вариантов осуществления может также представлять контейнер или резервуар, содержащий мультимодальную каталитическую систему или каталитическую систему, в котором мультимодальную каталитическую систему или каталитическую систему поддерживают при регулируемой температуре. По меньшей мере в одном варианте осуществления контейнер или резервуар может быть с перемешиваемым содержимым, находящимся в контейнере или резервуаре.

Ради краткости в данном описании подробно раскрыты только некоторые диапазоны. Однако диапазоны от любого нижнего предела могут быть объединены с любым верхним пределом, чтобы представить диапазон, явным образом не указанный, так же как диапазоны от любого нижнего предела могут быть объединены с любым другим нижним пределом, чтобы представить диапазон, явным образом не указанный, таким же образом диапазоны от любого верхнего предела могут быть объединены с любым другим верхним пределом, чтобы представить диапазон, явно не указанный. Дополнительно внутри диапазона включены любая точка или индивидуальное значение между его конечными точками, даже если они не указаны конкретно. Таким образом, каждая точка или индивидуальное значение может служить как его собственный нижний или верхний предел в сочетании с любой другой точкой или индивидуальным значением, или любым иным нижним или верхним пределом, чтобы представить диапазон, явным образом не указанный.

Все приоритетные документы включены полностью в настоящее описание в качестве ссылки для всех юрисдикций, в которых такое включение разрешено, и в такой мере, в какой данное раскрытие согласуется с описанием настоящего изобретения. Далее, все цитированные в данном описании документы и ссылки, включая методики испытаний, публикации, патенты, журнальные статьи и т.д., полностью включены в настоящее описание в качестве ссылки для всех юрисдикций, в которых такое включение разрешено, и в такой мере, в какой данное раскрытие

согласуется с описанием настоящего изобретения.

5 Должно быть понятно, что в то время как изобретение было описано в связи с конкретными вариантами его осуществления, вышеприведенное описание предназначено для иллюстрации, но не ограничения объема изобретения. Другие аспекты, преимущества и модификации будут очевидны квалифицированным специалистам в той области, к которой относится настоящее изобретение.

10 Исходя из вышеизложенного следующие примеры приведены для того, чтобы предоставить специалистам в данной области полное представление и описание того, как получить и использовать соединения по изобретению, и не предназначены для ограничения объема того, что авторы расценивают как их изобретение.

ПРИМЕРЫ

15 В полимеризационных испытаниях, описанных в примерах ниже, испытуемый катализатор впрыскивали в газофазный испытательный реактор, поддерживаемый при температуре 65°C, общем давлении в системе 225 psig (1,551 МПа (избыточных)), давлении этилена 200 psi (1,38 МПа), C₆/C₂-соотношении (постоянном) на уровне 0,007 и H₂/C₂-соотношении (постоянном) на уровне 0,004. Время полимеризации составляло один час. Стандартное отклонение в экспериментальных циклах с использованием 20 двойных наборов данных было найдено на уровне ниже 10% и для тройных наборов данных стандартное отклонение варьировало от 1,8% до 8,2%. Характеристики каталитических систем в примерах 1-5 определяли в газофазном реакторе периодического действия. Значения индекса текучести, указанные ниже в 25 экспериментах, представляют собой значения индекса текучести I_{si}, измеренные согласно ASTM D-1238, при давлении 432 psi (2,978 МПа) и температуре 190°C.

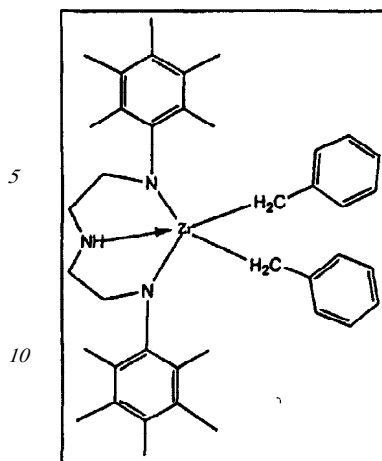
В приведенных ниже экспериментах молекулярно-массовое распределение (MWD) характеризовали с использованием эксклюзионной хроматографии (SEC).

30 Молекулярную массу, включая средневзвешенную молекулярную массу (M_w) и среднечисленную молекулярную массу (M_n), определяли с использованием высокотемпературного эксклюзионного (SEC) хроматографа. Образцы готовили следующим образом: 7,5 мг образца растворяли в 10 мл 1,2,4-трихлорбензола при температуре 160°C. С использованием горячего шприца образец помещали во флакончик автоматического пробоотборника. Условия настройки прибора были 35 следующими: 300 мкл образца впрыскивали в 3 колонки Shodex со смешанным слоем, колонку низкой молекулярной массы и защитную колонку. Температура колонок составляла 140°C. Прибор был модели HT-GPC 220 фирмы Polymer Laboratories. Необработанные данные получали с помощью программы сбора данных TriSEC и 40 данные обрабатывали с помощью программы собственной разработки.

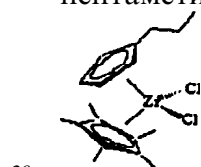
Пример 1

45 Чтобы показать влияние старения мультимодальной каталитической системы на продуктивность катализатора, бимодальный катализатор испытывали с использованием бисамидной/небисамидной каталитической смеси в виде сухого порошка (в молярном соотношении 3,5), которая была высушена распылительной сушкой. Бисамидный компонент представлял собой [(2, 3, 4, 5, 6-Me₅C₆)NCH₂CH₂]₂NHZrBz₂, где Bz представляет бензильную группу, как показано ниже:

50



15 Небисамидный компонент представлял собой металлоценовый катализатор, пентаметилциклопентадиенил(н-пропилциклопентадиенил)ZrCl₂, как показано ниже:



25 Активатором был метилалюмоксан. Состав высушенного распылительной сушкой катализатора представлял собой Zr (0,045 ммоль/г катализатора), Al (5,7 ммоль/г катализатора), остаточный толуол (3,7 вес.%) и наполнитель CaboSil TS610 (остальная часть катализатора). Катализатор в виде сухого порошка хранили в баллонах Ноке, поддерживаемых при 40, 60 и 75°C. Результаты приведены ниже в таблице 1 и на фиг.1. Как видно на чертежах, температура существенно ускоряет старение. При 75°C продуктивность снижается на 70% в день; на 7% при 60°C и не падает при 40°C. За неделю снижение продуктивности 77%, 39% и 11% соответственно при 75, 60 и 40°C.

30

Таблица 1

Время старения, дни	Продуктивность, г/г, хранение при 75°C	Продуктивность, г/г, хранение при 60°C	Продуктивность, г/г, хранение при 40°C	Падение продуктивности, %, при 75°C	Падение продуктивности, %, при 60°C	Падение продуктивности, %, при 40°C
0	5400	5400	5400			
1	1554	5030	5400	-71	-7	0
2	1280	4925	5080	-76	-9	-6
3		4264			-21	
4		4216			-22	
5	1231			-77		
7		3293	4830		-39	-11
9			4750			-12
15		2920	4750		-46	-12
23			4480		-51	-17
30			3840			-29
51			3830			-29

40

45 **Пример 2**

Продуктивность того же бимодального катализатора, описанного выше, исследовали при хранении в регулируемых более прохладных температурных условиях и в более теплых температурных условиях. Тестировали систему в виде сухого порошка и суспензионную каталитическую систему, составленную из 22 вес.% твердого вещества, 10 вес.% гексана и 68 вес.% минерального масла (Hydrobrite 380). Исследования ускоренного старения проводили при 60°C. Результаты представлены в таблице 2 и на фиг.2. Можно видеть, что суспензия стареет сильнее, чем твердые

50

вещества. Суспензия теряет 28% продуктивности в течение одного дня и примерно 50% за неделю при этой температуре. По сравнению с этим твердое вещество теряет 10% в день и 40% за неделю.

5 Характерную суспензию затем хранили внутри морозильника при температуре -10°C и старение измеряли в течение примерно 7-месячного периода. Старение действительно замедлялось, и имела место небольшая потеря продуктивности в первые три месяца и примерно 10% потери в следующие три месяца. Суспензию, хранившуюся при температуре -10°C, также сравнивали с твердым веществом и
10 суспензией, хранившимися при температуре 60°C, на фиг.2. В течение 3 месяцев холодного хранения при -10°C каталитическая система в суспензии, как правило, сохраняла свою продуктивность, тогда как при 60°C потеря ее активности составляла почти 75%.

15

Таблица 2

Старение бимодального катализатора - порошок и суспензия -50 микромолей Zr/g загрузки								
Порошок при 60°C			Суспензия при 60°C			Суспензия при -10°C		
Число дней хранения	Продуктивность, г/г	Изменение, %	Число дней хранения	Продуктивность, г/г	Изменение, %	Число дней хранения	Продуктивность, г/г	Изменение, %
0	5600		0	5336		0	5336	
1	5031	-10,2	1	3830	-28,2	92	5255	-1,5
2	4925	-12,1	2	3020	-43,4	113	4905	-8,1
3	4264	-23,9	3	3019	-43,4	146	4896	-8,2
4	4216	-24,7	6	2621	-50,9	167	4825	-9,6
7	3293	-41,2	8	2546	-52,3	211	5230	-2,0
15	2921	-47,8	14	2053	-61,5			
24	2664	-52,4	17	2144	-59,8	В средн.	5075	
			21	1923	-64,0	Ст.откл.	223	4,4
			24	1922	-64,0			
			27	1710	-68,0			
			31	1754	-67,1			
			35	1736	-67,5			
			41	1682	-68,5			
			48	1388	-74,0			
			69	1383	-14,1			
			106	1286	-75,9			

30

35

Пример 3

Влияние старения катализатора на молекулярную массу исследовали в условиях ускоренного старения при 60°C с использованием того же бимодального катализатора, описанного в примере 1. Полимерный продукт получали с использованием бимодального катализатора одной и той же партии, которая была свежей и состаренной в течение периода нескольких дней при 60°C. Полученные результаты приведены в таблице 3 и на фиг.3. Старение прогрессивно увеличивало высоту пика низкой молекулярной массы и снижало высоту пика высокой молекулярной массы (HMW). Также примечательно, что при старении возрастает показатель текучести (FI).

50

Таблица 3

Старение суспензии бимодального катализатора при 60°C, молекулярно-массовое распределение						
Дни	0	1	2	3	6	8
Эксп. Mn	10970	6056	7806	6148	6939	5060
Эксп. Mw	366772	279026	318694	279142	232457	196863
Эксп. Mw/Mn	33,43	46,07	40,83	45,41	33,50	38,91

Расч. Mn	11489	5432	6947	5432	5949	4438
Расч. Mw	365259	277641	314455	278835	229596	195027
Расч. Mw/Mn	31,79	51,11	45,27	51,33	38,60	43,94
LMWMn	3751	2380	2898	2770	3121	2649
LMWMw	13860	12012	12814	13536	12824	12537
LMW Mw/Mn	3,70	5,05	4,42	4,89	4,11	4,73
LMW Wt%	30,53	42,54	40,18	49,80	50,04	58,35
HMWMn	123107	108327	112578	116726	64245	82538
HMWMw	519691	474334	517073	542042	446678	450640
HMW Mw/Mn	4,22	4,38	4,59	4,64	6,95	5,46
HMW Wt%	69,47	57,46	59,82	50,20	49,96	41,65
Sum Err ²	4.644E-6	5.528E-6	2.360E-6	3.636E-6	5.606E-6	9.083E-6
FI	3,47	4,76	4,25	5,82	13,23	24,86

В таблицах 3 и 4:

Эксп. Mn означает экспериментальное значение среднечисленной молекулярной массы;

Эксп. Mw означает экспериментальное значение средневзвешенной молекулярной массы;

Эксп. Mw/Mn означает экспериментальное значение средневзвешенной молекулярной массы, деленное на экспериментальное значение среднечисленной молекулярной массы;

Расч. Mn означает расчетное значение среднечисленной молекулярной массы;

Расч. Mw означает расчетное значение средневзвешенной молекулярной массы;

Расч. Mw/Mn означает расчетное значение средневзвешенной молекулярной массы, деленное на расчетное значение среднечисленной молекулярной массы;

LMW Mn означает измеренное значение среднечисленной молекулярной массы низкомолекулярного компонента;

LMW Mw означает измеренное значение средневзвешенной молекулярной массы низкомолекулярного компонента;

LMW Mw/Mn означает измеренное значение средневзвешенной молекулярной массы низкомолекулярного компонента, деленное на измеренное значение среднечисленной молекулярной массы низкомолекулярного компонента;

LMW Wt% означает весовой процент низкомолекулярного компонента в полимерном образце;

HMW Mn означает измеренное значение среднечисленной молекулярной массы высокомолекулярного компонента;

HMW Mw означает измеренное значение средневзвешенной молекулярной массы высокомолекулярного компонента;

HMW Mw/Mn означает измеренное значение средневзвешенной молекулярной массы высокомолекулярного компонента, деленное на измеренное значение среднечисленной молекулярной массы высокомолекулярного компонента;

HMW Wt% означает весовой процент высокомолекулярного компонента в полимерном образце;

Sum Err² означает сумму квадратичной ошибки и FI означает I₂₁- индекс текучести.

Пример 4

Положительный аспект контроля старения и влияние на молекулярно-массовое распределение подтверждали методом эксклюзионной хроматографии (SEC) на полимере, полученном с использованием такого же катализатора, который использовали в примере 3 и хранили при температуре -10°C. Найденное в полимере

молекулярно-массовое распределение, полученное в течение 30-недельного периода, показано в таблице 4 и на фиг.4. Вариации значений для HMW , FI и доли HMW (HMW split) находятся в пределах ожидаемых отклонений в измерениях. На фиг.4 можно видеть наложение пиков друг на друга в течение 30 недель холодного хранения. Таким образом, хранение при температуре -10°C не изменяет модальности и, следовательно, свойств полимерного продукта.

Таблица 4							
Старение суспензии бимодального катализатора при -10°C							
Число недель при -10°C	Продуктивность, г/г	Изменение	FI	HMWMw	HMW, вес. %	LMW Mw	LMW, вес. %
0	5336						
13	5255	-1,5	5,33	454521	71,0	12823	29,0
16	4905	-8,1		484321	67,4	11314	32,6
21	4896	-8,2		471091	69,1	8977	30,9
24	4825	-9,6	5,41	491360	67,1	11247	32,9
30	5230	-2,0	4,41	645006	68,4	15204	31,58

Пример 5

Старение мультимодальной каталитической системы, описанной в примерах выше, проводили при 40 , 60 и 75°C . Для выяснения, насколько хорошо традиционные однопозиционные кинетические модели объясняют характеристики старения при этих температурах, были протестированы дезактивации первого и второго порядка.

Кинетические константы получали из линейных графиков. Данные для графиков энергии активации брали из кинетических констант и табулировали для координат Аррениуса. Используя энергию активации, рассчитывали кинетические константы и продуктивность при различном времени хранения рассчитывали из соответственных кинетических выражений. Экспериментальные данные для температур 40 , 60 и 75°C сравнивали с различными модельными прогнозами. Было найдено, что модели не дают хорошего прогноза при температуре 75°C ; первый и второй порядок применимы только для короткого отрезка времени - примерно недели при температуре 60°C ; как первый, так и второй порядок удовлетворительно срабатывают при температуре 40°C в течение 50-дневного испытательного периода. Из двух моделей дезактивация первого порядка является более простой и может быть использована для первого приближения старения при температуре 40°C . Модель первого порядка представлена следующим образом:

$$P/P_0 = \text{Exp}(-k \cdot t),$$

где P и P_0 представляют продуктивность в моменты времени t и 0 соответственно; k означает константу скорости при температуре T и t означает время хранения в днях

$$\text{LN}(k) = (-13859/T + 38,988),$$

где T = температура хранения в $^\circ\text{K}$,

падение продуктивности в процентах $= (P/P_0 - 1) \cdot 100 = \{ [\text{exp}(-k \cdot t)] - 1 \} \cdot 100$.

Простое выражение для старения испытываемого бимодального катализатора при температуре 40°C было найдено следующим:

Процент падения продуктивности $= -0,4566 \cdot \text{время хранения в днях}$.

Сравнение модели первого порядка и экспериментальных результатов показано в таблице 5.

Таблица 5	
Модель дезактивации первого порядка	

Время старения, дни	Измеренный процент падения продуктивности	Процент падения продуктивности по модели первого порядка
1	0	-0,05
2	-6	-1
7	-11	-3,5
9	-12	-4,4
15	-12	-7,3
23	-17	-10,9
30	-29	-14
51	-29	-22,7

Пример 6

Испытания проводили на бисамидной и небисамидной каталитических системах по отдельности для оценки термической стабильности двух каталитических систем, входящих в выбранную бимодальную каталитическую систему. Масляные суспензии этих двух катализаторов (высушенных распылительной сушкой) нагревали при температуре 60°C в течение нескольких дней с последующим получением этилен/гексенового сополимера на установке высокопроизводительного полимеризационного тестирования (НТРТ).

Процессы полимеризации были выполнены с использованием установки НТРТ в футерованном стеклом автоклаве-реакторе емкостью 5 миллилитров, снабженном механической мешалкой. Реактор высушивали и тщательно дегазировали при температуре 115°C. Разбавитель, сомономер и поглотитель (примесей) добавляли при комнатной температуре и атмосферном давлении. Затем давление в реакторе доводили до рабочего уровня и вводили этилен при перемешивании со скоростью вращения мешалки 800 об/мин. Каталитическую систему добавляли с помощью шприца в реактор, поддерживаемый в производственных условиях. Полимеризацию продолжали, поддерживая температуру в реакционном сосуде в пределах отклонения на 2°C от заданной рабочей температуры и давление в пределах отклонения на 2 psig (13,79 кПа (избыточных)) от заданного рабочего давления (путем автоматического добавления этилена по необходимости), пока не устанавливалось заданное расходование этилена (соответственно примерно 0,15 г полимера), или до истечения максимального времени реакции. Реакцию останавливали и полимер извлекали вакуумным центрифугированием реакционной смеси. Полимеризационную активность в массе рассчитывали делением выхода полимера на общий вес загруженного катализатора, на время в часах и на абсолютное давление мономера в атмосферах. Полимеризационную продуктивность рассчитывали делением выхода полимера на количество загруженного катализатора в граммах и на время в часах.

Установка высокопроизводительного полимеризационного тестирования (НТРТ) применима для тестирования одного катализатора, однако экспериментальный цикл с мультимодальным катализатором в реакторе параллельной полимеризации (PPR) установки НТРТ дает мономодальный продукт с относительно высоким значением средневзвешенной молекулярной массы (M_w) для каталитических композиций, где отношение «бисамид/небисамид» составляло $>1,0$. Без связи с какой-либо теорией представляется, что это обусловлено, по меньшей мере отчасти, резко различающимися кинетическими профилями выбранных бисамидной и небисамидной каталитических систем. Как можно видеть из таблицы 6, падение продуктивности бисамидной каталитической системы составляло приблизительно 47%, тогда как падение каталитической продуктивности небисамидной каталитической системы составляло только 20%. Таким образом, испытание с использованием установки

НТРГ обеспечивает возможность прогнозирования действия старения катализатора на компоненты мультимодального катализатора по отдельности.

Таблица 6		
Показатель продуктивности катализатора для компонентов бимодального катализатора		
Дни при температуре 60°C	Каталитическая продуктивность, г/г	
	Небисамидная каталитическая система	Бисамидная каталитическая система
0	2400	16500
1	2350	12000
2	2125	11500
3	1925	8750

Если не указано иное, фразы «состоит по существу из» и «состоящий по существу из» не исключают наличия других стадий, элементов или материалов, независимо от того, упомянуты ли таковые или нет специально в этом описании, в такой мере, насколько эти стадии, элементы или материалы не влияют на базовые и новые характеристики изобретения, кроме того, они не исключают примесей, обычно связанных с используемыми элементами и материалами.

Ради краткости в настоящем описании подробно раскрыты только некоторые диапазоны. Однако диапазоны от любого нижнего предела могут быть объединены с любым верхним пределом, чтобы представить диапазон, явным образом не указанный, так же как диапазоны от любого нижнего предела могут быть объединены с любым другим нижним пределом, чтобы представить диапазон, явным образом не указанный, таким же образом диапазоны от любого верхнего предела могут быть объединены с любым другим верхним пределом, чтобы представить диапазон, явно не указанный. Дополнительно, внутри диапазона включены любая точка или индивидуальное значение между его конечными точками, даже если они не указаны конкретно. Таким образом, каждая точка или индивидуальное значение может служить как его собственный нижний или верхний предел, в сочетании с любой другой точкой или индивидуальным значением, или любым иным нижним или верхним пределом, чтобы представить диапазон, не указанный явным образом.

Все приоритетные документы полностью включены в данное описание в качестве ссылки для всех юрисдикций, в которых такое включение разрешено, и в такой мере, в какой данное раскрытие согласуется с описанием настоящего изобретения. Далее, все цитированные в данном описании документы и ссылки, включая методики испытаний, публикации, патенты, журнальные статьи и т.д., полностью включены в данное описание в качестве ссылки для всех юрисдикций, в которых такое включение разрешено, и в такой мере, в какой данное раскрытие согласуется с описанием настоящего изобретения.

В то время как изобретение было описано в отношении ряда вариантов осуществления и примеров, квалифицированному специалисту в данной области, получающему пользу от этого описания, будет ясно, что могут быть реализованы другие варианты осуществления, которые не выходят за пределы объема и сущности изобретения, раскрытого в данном описании.

Формула изобретения

1. Способ полимеризации олефинов, включающий:

(а) приготовление мультимодальной каталитической системы, включающей бисамидную каталитическую систему и небисамидную каталитическую систему;

(b) хранение мультимодальной каталитической системы при регулируемой температуре менее чем 1°C;

(c) контактирование мультимодальной каталитической системы с мономером, выбранным из группы, состоящей из C₂-C₄-альфа-олефинов, в процессе полимеризации; и

(d) получение мультимодального полимера.

2. Способ по п.1, в котором бисамидная каталитическая система включает каталитическое соединение, содержащее металл группы 15.

3. Способ по п.2, в котором бисамидная каталитическая система включает металлическое каталитическое соединение, содержащее атом металла групп 3-14, связанный по меньшей мере с одной анионной уходящей группой и также связанный по меньшей мере с двумя атомами группы 15, по меньшей мере один из которых также связан с атомом группы 15 или 16 через еще одну группу, которая может представлять собой C₁-C₂₀-углеводородную группу, содержащую гетероатом группы, кремний, германий, олово, свинец, фосфор или галоген, где атом группы 15 или 16 может быть также не связан ни с каким другим фрагментом или связан с водородом, группой, содержащей атом группы 14, галогеном или группой, содержащей гетероатом, и где каждый из двух атомов группы 15 также связан с циклической группой и может быть, необязательно, связан с водородом, галогеном, гетероатомом или гидрокарбильной группой, или группой, содержащей гетероатом.

4. Способ по любому одному из пп.1, 2 или 3, в котором небисамидная каталитическая система включает металлоценовую каталитическую систему или традиционную каталитическую систему на основе переходных металлов.

5. Способ по любому одному из пп.1, 2 или 3, в котором мультимодальная каталитическая система включает высушенную распылительной сушкой смесь катализаторов, где высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов включает бисамидное каталитическое соединение, металлоценовое каталитическое соединение, активатор и остаточный растворитель.

6. Способ по п.5, в котором высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов включает от 1 до 3 вес.% бисамидного каталитического соединения и металлоценового соединения в совокупности.

7. Способ по п.6, в котором высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов включает от 30 до 50 вес.% активатора.

8. Способ по любому одному из пп.6 и 7, в котором высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов включает от 50 до 70 вес.% оксида кремния в качестве наполнителя и от 2 до 4 вес.% остаточного растворителя.

9. Способ по любому одному из пп.6 и 7, в котором высушенная распылительной сушкой смесь катализаторов диспергирована в жидкости с образованием суспензионной каталитической смеси, и в которой жидкость включает масло, или гексан, или высокочистый изопарафиновый растворитель, имеющий температуру кипения согласно ASTM D 86 выше 97°C.

10. Способ по п.9, в котором жидкость представляет собой гексан.

11. Способ по п.10, в котором суспензионная каталитическая смесь включает от 15 до 30 вес.% высушенной распылительной сушкой смеси катализаторов.

12. Способ по п.10, в котором суспензионная каталитическая смесь включает от 60 до 70 вес.% масла и менее чем 20 вес.% гексана или высокочистого изопарафинового растворителя, имеющего температуру кипения согласно ASTM D 86 выше 97°C.

13. Способ по любому одному из пп.1, 2, 3, 6, 7, 10 или 11, в котором регулируемая

температура составляет менее чем -9°C .

14. Способ по любому одному из пп.1, 2, 3, 6, 7, 10 или 11, в котором мультимодальный катализатор хранится в течение по меньшей мере 30, 60 или 100 дней.

15. Способ по любому одному из пп.1, 2, 3, 6, 7, 10 или 11, в котором (a) стадия контактирования проводится при температуре выше, чем 60°C , и давлении от 200 psig (1,38 МПа (избыточных)) до 400 psig (2,76 МПа (избыточных)); и (b) продуктивность состаренного в процессе хранения катализатора составляет по меньшей мере 75%, 85% или 90% от продуктивности свежего катализатора.

16. Способ по любому одному из пп.1, 2, 3, 6, 7, 10 или 11, в котором доля высокомолекулярного полимера, полученного на стадии контактирования с состаренным катализатором, составляет по меньшей мере 85% или 90% от доли высокомолекулярного полимера, полученного со свежим катализатором.

17. Способ по любому одному из пп.1, 2, 3, 6, 7, 10 или 11, в котором свойство полученного мультимодального полимерного продукта предсказано с использованием прогнозируемой характеристики старения мультимодальной каталитической системы.

18. Способ по п.17, в котором прогнозируемая характеристика старения определена с использованием способа ускоренного старения, и в котором в способе ускоренного старения используется установка высокопроизводительной полимеризации.

19. Способ по п.18, дополнительно включающий стадии:

(a) определения первой характеристики старения бисамидной каталитической системы;

(b) определения второй характеристики старения небисамидной каталитической системы; и

(c) сочетания первой характеристики старения и второй характеристики старения для получения прогнозируемой характеристики старения мультимодальной каталитической системы.

20. Способ по п.19, в котором

(a) первая характеристика старения представляет собой первую характеристику каталитической продуктивности бисамидной каталитической системы как функции времени хранения, вторая характеристика старения представляет собой вторую характеристику каталитической продуктивности небисамидной каталитической системы как функции времени хранения, и прогнозируемая характеристика старения представляет собой характеристику каталитической продуктивности состаренного катализатора мультимодальной каталитической системы как функции времени хранения;

(b) первая характеристика старения представляет собой первую характеристику молекулярно-массового распределения для бисамидной каталитической системы как функцию времени хранения, вторая характеристика старения представляет собой вторую характеристику молекулярно-массового распределения для небисамидной каталитической системы как функцию времени хранения, и прогнозируемая характеристика старения представляет собой прогнозируемую характеристику молекулярно-массового распределения при использовании мультимодального катализатора как функции времени хранения; или

(c) первая характеристика старения представляет собой первую характеристику индекса расплава для бисамидной каталитической системы как функции времени хранения, вторая характеристика старения представляет собой вторую характеристику

индекса расплава для небисамидной каталитической системы как функции времени хранения, и прогнозируемая характеристика старения представляет собой прогнозируемую характеристику индекса расплава для мультимодальной каталитической системы как функции времени хранения.

5 21. Способ по п.18, в котором прогнозируемое свойство продукта представляет собой индекс расплава мультимодального полимера, содержание остаточного катализатора, молекулярно-массовое распределение, процентное содержание высокомолекулярного компонента или процентное содержание низкомолекулярного
10 компонента.

22. Способ по любому одному из пп.18, 19, 20 или 21, в котором прогнозируемая характеристика старения представляет собой показатель каталитической продуктивности, каталитическую активность по водороду, каталитическую
15 активность по сомономеру или каталитическую активность по сомономеру мультимодальной каталитической системы.

23. Способ по любому одному из пп.18, 19, 20 или 21, в котором модель характеристики старения мультимодальной каталитической системы разработана на основе допущений дезактивации первого порядка или дезактивации второго порядка.

20 24. Способ контроля старения мультимодальной каталитической системы, включающий:

(а) приготовление мультимодальной каталитической системы, включающей бисамидную каталитическую систему и небисамидную каталитическую систему; и

(б) транспортирование мультимодальной каталитической системы в переносном резервуаре, где переносной резервуар поддерживается при регулируемой температуре
25 менее чем 1°C или менее чем -9°C .

25 25. Способ по п.24, в котором бисамидная каталитическая система включает каталитическое соединение, содержащее металл группы 15.

30 26. Способ по любому из пп.24 и 25, в котором небисамидная каталитическая система включает металлоценовую каталитическую систему.

27. Способ по любому из пп.24 и 25, в котором бисамидная каталитическая система включает металлическое каталитическое соединение, содержащее атом металла групп 3-14, связанный по меньшей мере с одной анионной уходящей группой и также
35 связанный по меньшей мере с двумя атомами группы 15, по меньшей мере один из которых также связан с атомом группы 15 или 16 через еще одну группу, которая может представлять собой C_1 - C_{20} -углеводородную группу, содержащую гетероатом группы, кремний, германий, олово, свинец, фосфор или галоген, где атом группы 15
40 или 16 может быть также не связан ни с каким другим фрагментом или связан с водородом, группой, содержащей атом группы 14, галогеном или группой, содержащей гетероатом, и где каждый из двух атомов группы 15 также связан с циклической группой и может быть, необязательно, связан с водородом, галогеном, гетероатомом или гидрокарбильной группой, или группой, содержащей гетероатом.

45 28. Способ по любому одному из пп.1, 2, 3,6, 7, 10, 11, 18, 19, 20, 21, 24 или 25, дополнительно включающий стадии:

а) нагревания мультимодальной каталитической системы после хранения мультимодальной каталитической системы при регулируемой температуре; и

50 б) перемешивания мультимодальной каталитической системы перед контактированием мультимодальной каталитической системы с мономером.

29. Способ по п.28, в котором мультимодальную каталитическую систему перемешивают после нагревания мультимодальной каталитической системы.

30. Способ по любому одному из пп.28 или 29, в котором мультимодальную каталитическую систему нагревают до температуры по меньшей мере 10°C перед перемешиванием мультимодальной каталитической системы.

5 31. Способ по любому одному из пп.28 или 29, в котором мультимодальную каталитическую систему перемешивают в течение по меньшей мере 24 ч.

32. Контейнер или резервуар, содержащий мультимодальную каталитическую систему или каталитическую систему по любому из предшествующих пунктов, в котором мультимодальная каталитическая система или каталитическая система
10 поддерживается при регулируемой температуре.

33. Контейнер или резервуар по п.32, в котором мультимодальная каталитическая система может быть перемешана, находясь в контейнере или резервуаре.

34. Способ по п.32, в котором мультимодальную каталитическую систему нагревают до температуры по меньшей мере 10°C перед перемешиванием
15 мультимодальной каталитической системы.

35. Способ по п.34, в котором мультимодальную каталитическую систему перемешивают в течение по меньшей мере 24 ч.

20

25

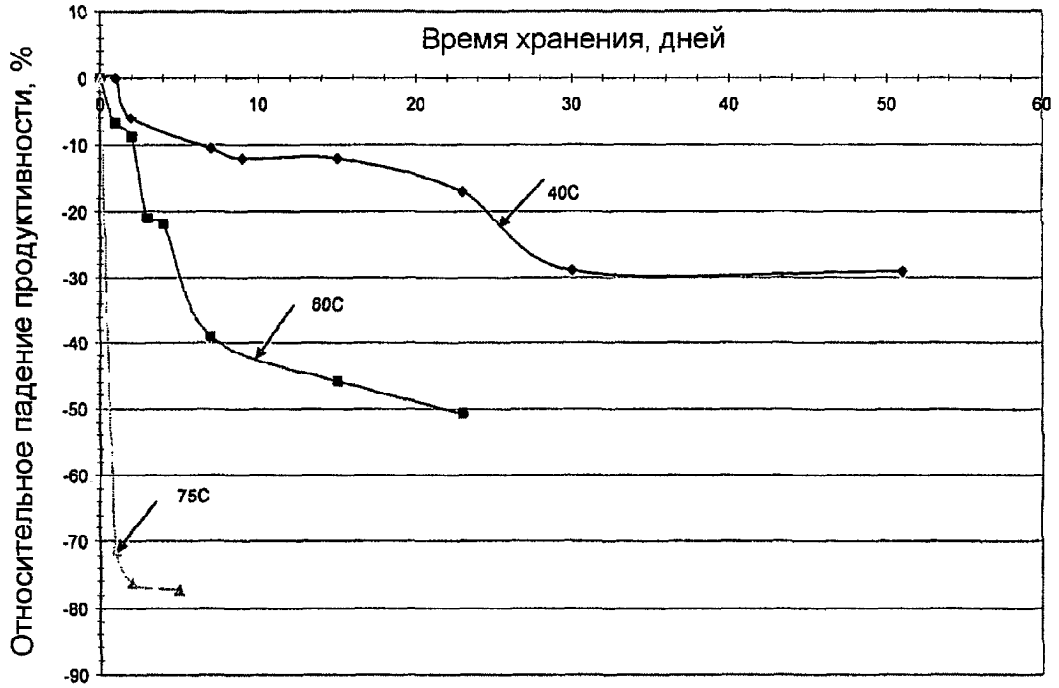
30

35

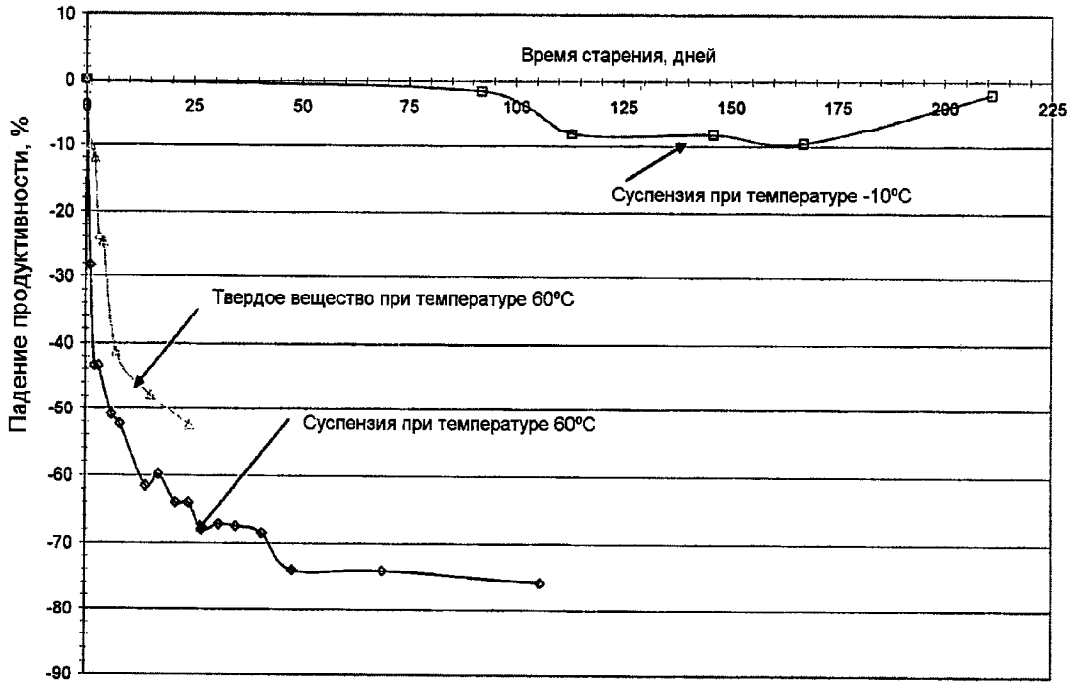
40

45

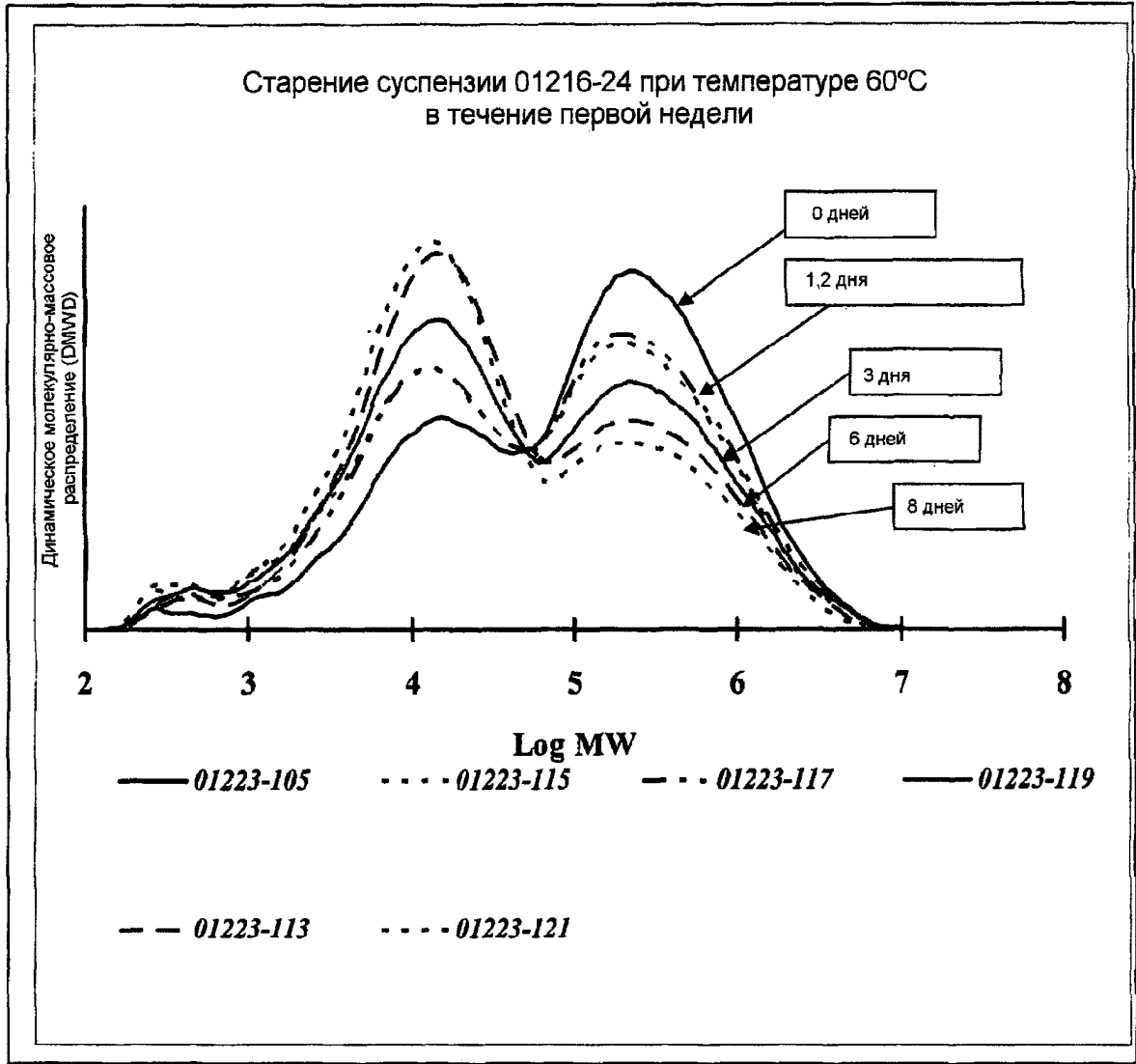
50



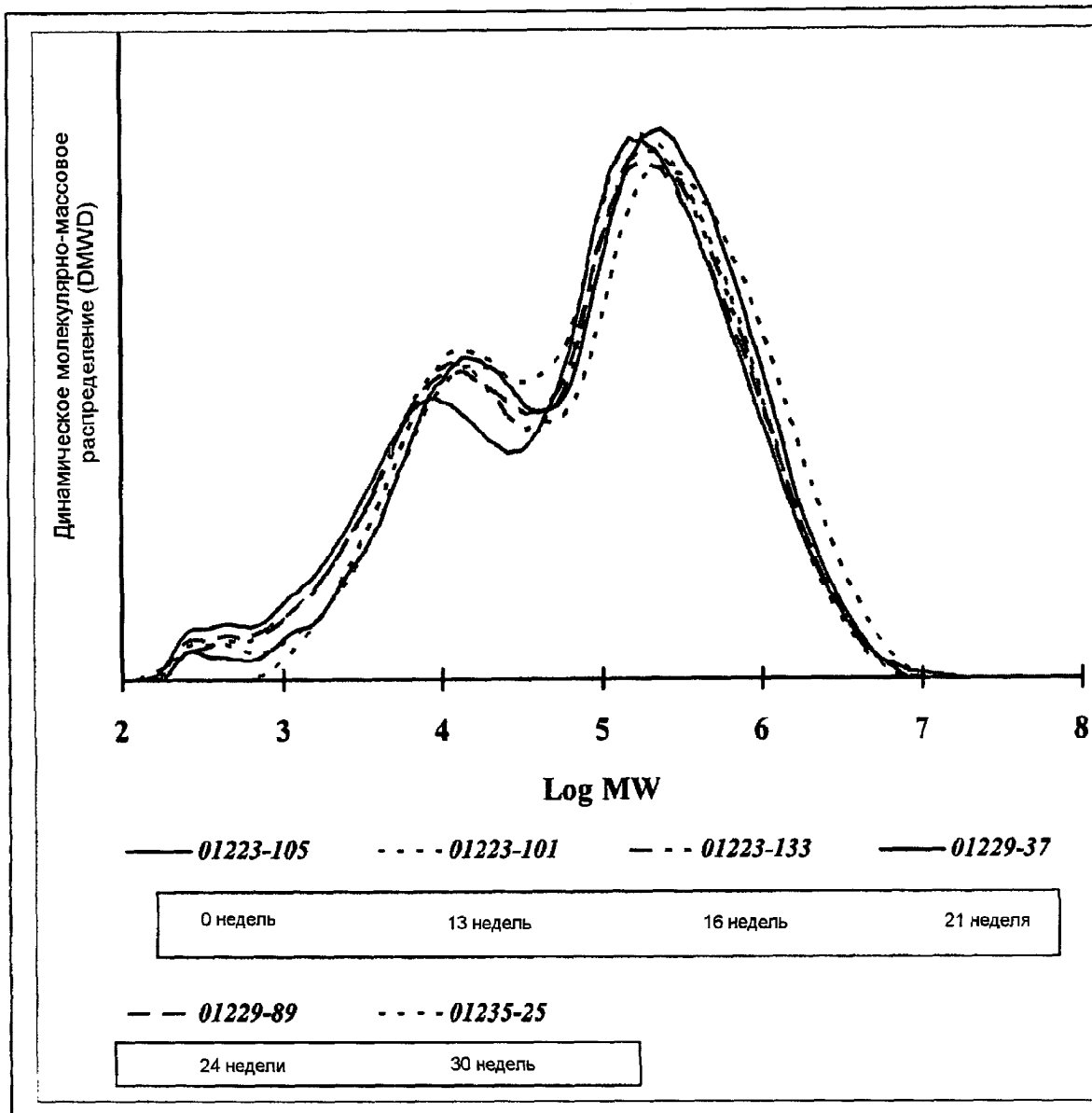
ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4